



Préparation d'alumine à porosité contrôlée : étude de l'interaction de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants.

Camille Morin

► To cite this version:

Camille Morin. Préparation d'alumine à porosité contrôlée : étude de l'interaction de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants.. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066702 . tel-01382486

HAL Id: tel-01382486

<https://theses.hal.science/tel-01382486>

Submitted on 17 Oct 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : Chimie Physique et Chimie Analytique

Par

Camille MORIN

**Préparation d'alumine à porosité contrôlée : étude de l'interaction
de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles
des matériaux résultants**

Soutenance prévue le 06 Novembre 2014 à IFP Energies nouvelles
devant le jury composé de :

M. Henri VAN DAMME	MIT	Rapporteur
M. Sébastien ROYER	Université de Poitiers	Rapporteur
M. Thierry CHARTIER	Université de Limoges	Examineur
Mme. Sophie DELAGRANGE	AXENS	Examineur
M. Djimedo KONDO	UPMC	Examineur
M. Hubert MUTIN	Université de Montpellier	Examineur
M. Loïc ROULEAU	IFPEN	Examineur
M. Pierre LEVITZ	UPMC	Directeur de thèse
Mme. Malika BOUALLEG	IFPEN	Invité
M. Vincent LE CORRE	IFPEN	Invité

Résumé

Le développement de nouveaux supports d'alumine à porosité contrôlée est particulièrement recherché pour la catalyse. Les propriétés texturales des supports sont intimement liées à l'organisation des cristallites de boehmite (AlOOH , nH_2O) lors des procédés de synthèse et mise en forme. La modification de cette organisation par dispersion de la boehmite dans des alcools a pour conséquence une exaltation de la porosité extrêmement intéressante pour les applications en catalyse sensibles aux limitations diffusionnelles.

Ce travail de thèse porte sur une voie originale de préparation de support catalytique à base d'alumine en présence de solvants organiques. Cette étude a permis de mettre en évidence un contrôle de la porosité en fonction du mélange de solvants protiques polaires. Elle a également permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de formation du matériau notamment par le couplage de mesures rhéologiques et de diffusion aux petits angles par rayonnement synchrotron. Les résultats montrent que la nature du solvant influe sur les interactions intercristallites et donc sur l'agrégation et l'organisation des particules. La modulation de l'affinité du solvant pour la surface de la boehmite et son encombrement stérique permettent de contrôler l'épaisseur de la couche de solvation formée à la surface. En conséquence de cette microstructure particulière en dispersion, les propriétés de l'alumine finale peuvent être ajustées sur une large gamme de porosité à surface spécifique constante pour une boehmite initiale donnée. Cela souligne la relation entre la structuration produite dès les premières étapes de préparation et la texture existante dans le matériau poreux final. La texture modulée par la nature des solvants impacte également les autres propriétés fonctionnelles du matériau, comme les propriétés mécaniques et catalytiques. La contrainte de rupture et le module d'Young, évalués respectivement par un test d'écrasement latéral et par microindentation dépendent directement de la porosité. Une approche par la micromécanique à plusieurs échelles a été élaborée et conduit à des modules d'Young proches de ceux mesurés par microindentation. Les propriétés catalytiques sont évaluées dans la réaction d'hydrodémétallation (HDM) de résidus sous vide sensible aux limitations diffusionnelles et d'hydrodésulfuration (HDS) sensible à la dispersion de la phase active dépendant de la surface spécifique. L'activité en HDM est significativement améliorée avec l'élévation de la taille et du volume des pores, tout en gardant une activité en HDS élevée.

Cette démarche est prometteuse pour la prédiction des propriétés du support final à partir du contrôle de la microstructure de la dispersion. Du fait de leurs porosités variables et hautes surfaces spécifiques, ces nouveaux supports sont des bons candidats pour de nombreuses applications catalytiques.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Bibliographie.....	3
1.1. L'hydrotraitement du RSV	4
1.1.1. Contexte.....	4
1.1.2. Procédé d'hydrotraitement	6
1.1.2.1. Utilisation de l'hydrotraitement en raffinerie	6
1.1.2.2. Mise en œuvre des catalyseurs d'hydrotraitement du RSV	7
1.2. Support catalytique.....	10
1.2.1. Généralités sur les alumines	10
1.2.1.1. Structure cristallographique.....	11
1.2.1.2. Surface de la boehmite	12
1.2.1.3. Localisation de l'eau de la boehmite sur-stoechiométrique	14
1.2.2. Préparation des supports.....	14
1.2.2.1. Synthèse de la boehmite	14
1.2.2.2. Séchage de la boehmite	15
1.2.2.3. Mise en forme.....	15
1.2.2.4. Traitements thermiques	16
1.2.3. Propriétés des supports	17
1.2.3.1. Origine des propriétés texturales	17
1.2.3.2. Propriétés mécaniques	18
1.3. Leviers de contrôle des propriétés texturales des supports.....	22
1.3.1. Voies classiques	22
1.3.2. Introduction d'alcools.....	26
1.3.2.1. Propriétés texturales	26
1.3.2.2. Mécanismes proposés	29
1.3.2.3. Propriétés mécaniques	34
1.4. Interaction des particules d'oxyde en dispersion.....	35
1.4.1. Stabilité des dispersions : théorie DLVO	35
1.4.2. Interface oxyde/solvant	38
1.4.2.1. Charges de surface en milieu aqueux	38
1.4.2.2. Solvation et structure de l'interface oxyde/solution	38
1.4.2.3. Interaction à l'interface oxyde/solvant non-aqueux	40
1.4.3. Organisation des particules d'oxyde en suspension	42
1.4.3.1. Notion de volume exclu.....	42
1.4.3.2. Comportement macroscopique	43
1.4.3.3. Structuration des suspensions.....	46
1.5. Bilan du chapitre 1	47
1.6. Objectifs de l'étude	48
1.7. Méthodologie.....	48

Chapitre 2 : Elaboration des supports et optimisation de la porosité..... 51

2.1.	Stratégie expérimentale	52
2.1.1.	Caractérisation de la boehmite initiale de référence.....	52
2.1.2.	Préparation des supports.....	58
2.2.	Influence des propriétés du solvant	61
2.2.1.	Propriétés des solvants	61
2.2.2.	Résultats texturaux	63
2.2.3.	Interprétation	64
2.2.4.	Généralisation à d'autres solvants et choix du système d'étude.....	67
2.3.	Influence des mélanges de solvants.....	69
2.3.1.	Résultats texturaux	70
2.3.2.	Lois de contrôle de la porosité.....	72
2.3.3.	Interprétations.....	74
2.4.	Influence des propriétés de la boehmite	74
2.4.1.	Propriétés des boehmites	74
2.4.2.	Résultats texturaux	75
2.4.3.	Interprétations.....	78
2.5.	Bilan du chapitre 2	79

Chapitre 3 : Dispersion et rhéo-physique 83

3.1.	Comportement rhéologique	84
3.1.1.	Préparation des échantillons	84
3.1.2.	Comportement sous écoulement.....	85
3.1.3.	Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique.....	89
3.2.	Structure des agrégats en statique.....	92
3.2.1.	Approche par la diffusion dynamique de la lumière (DLS)	92
3.2.2.	Approche par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	93
3.2.2.1.	Préparation des échantillons	93
3.2.2.2.	Procédure de caractérisation et traitement des spectres par SAXS-USAXS	93
3.2.2.3.	Lois caractéristiques	95
3.2.2.4.	Longueurs de corrélation et volumes des agrégats/agglomérats	97
3.2.2.5.	Modélisation des spectres USAXS-SAXS	98
3.2.2.6.	Dimensions fractales	100
3.2.2.7.	Interprétations.....	101
3.3.	Organisation des agrégats sous cisaillement	105
3.3.1.	Biréfringence optique	105
3.3.1.1.	Description du montage.....	105
3.3.1.2.	Observations optiques	107
3.3.2.	Description de l'expérience de rhéo-SAXS.....	109
3.3.2.1.	Montage et échantillons analysés	110
3.3.2.2.	Procédure de traitement des données SAXS	112

3.3.3.	Influence de la concentration.....	113
3.3.4.	Influence du cisaillement.....	116
3.3.5.	Variation angulaire	119
3.4.	Calcul du cisaillement lors de la MEF par extrusion.....	126
3.5.	Bilan du chapitre 3	128

Chapitre 4 : De la dispersion au solide poreux..... 131

4.1.	Relation structurale entre la dispersion et le solide final.....	133
4.1.1.	Filiation de la microstructure de la dispersion au solide (SAXS)	133
4.1.1.1.	Echantillons étudiés.....	133
4.1.1.2.	Calcul de l'épaisseur traversée sur poudre	133
4.1.1.3.	Evolution structurale	134
4.1.1.4.	Loi de gonflement.....	135
4.1.2.	Evolution de l'aggrégation/agglomération	136
4.2.	Interface boehmite/solvant	137
4.2.1.	Couches de solvation	137
4.2.2.	Modélisation moléculaire <i>ab initio</i> de l'interface boehmite/solvant	139
4.2.2.1.	Recouvrement de la surface.....	139
4.2.2.2.	Effet stérique	140
4.2.2.3.	Energie interfaciale.....	140
4.2.2.4.	Distribution angulaire des hydroxyles de surface.....	141
4.2.2.5.	Distribution angulaire des hydroxyles du solvant	143
4.2.2.6.	Mode d'interaction des hydroxyles	144
4.2.2.7.	Conclusion.....	146
4.3.	Microstructure	147
4.3.1.	Structure cristalline du solide	148
4.3.2.	Structure poreuse	150
4.4.	Bilan du chapitre 4	155

Chapitre 5 : Propriétés fonctionnelles..... 159

5.1.	Propriétés catalytiques.....	160
5.1.1.	Préparation des catalyseurs.....	160
5.1.1.1.	Supports catalytiques testés	160
5.1.1.2.	Imprégnation de la phase active	162
5.1.1.3.	Sulfuration	165
5.1.2.	Test d'hydrotraitement des résidus sous vide.....	168
5.1.2.1.	Réactions en jeu.....	168
5.1.2.2.	Caractéristiques de la charge réelle	170
5.1.2.3.	Déroulement du test.....	171
5.1.2.4.	Analyses des effluents	172
5.1.3.	Performances catalytiques	173
5.2.	Propriétés mécaniques	175

5.2.1.	Stratégie de préparation et caractérisations des supports	175
5.2.1.1.	Choix des échantillons.....	175
5.2.1.2.	Procédure de caractérisations des supports	175
5.2.1.3.	Calcul de la fraction volumique poreuse	176
5.2.2.	Approche empirique	177
5.2.2.1.	Tenue mécanique.....	177
5.2.2.2.	Interprétations.....	178
5.2.3.	Approche par la micromécanique.....	180
5.2.3.1.	Principe de l'homogénéisation	180
5.2.3.2.	Hypothèses	182
5.2.3.3.	Approche micromécanique avec imbrication d'échelles.....	184
5.2.4.	Discussion	185
5.3.	Bilan du chapitre 5	187
Conclusion générale		189
Annexes.....		195
Annexe A : Caractérisations texturales des supports.....		196
Annexe B : Décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X		198
Annexe C : Caractérisations par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)		199
Annexe D : Méthode utilisée pour la modélisation moléculaire		202
Annexe E : Caractérisations des propriétés mécaniques		204
Références bibliographiques		206

Introduction

La demande de plus en plus grande, combinée à l'affaiblissement des ressources en pétrole disponibles, provoque un déséquilibre important dans l'industrie pétrolière. En conséquence, les pétroliers se tournent vers l'exploration de bruts de plus en plus lourds et plus difficiles à raffiner. L'utilisation de ces bruts nécessite d'une part la valorisation de sa fraction lourde et d'autre part le respect des contraintes environnementales imposées par l'état. L'amélioration des procédés de conversion et de purification des coupes lourdes (hydrotraitement et hydroconversion) est donc un enjeu majeur dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie.

Ces procédés mettent en jeu des catalyseurs, généralement constitués d'une phase active métallique dispersée sur un support poreux en alumine dans une majorité des cas. En fonction de l'application visée et de leur rôle dans le procédé, les catalyseurs doivent présenter des propriétés texturales et mécaniques optimales. Le support dicte donc une partie des propriétés du catalyseur et donc sa performance dans le procédé.

L'élaboration des supports catalytiques en alumine est une succession d'étapes élémentaires de la synthèse de la boehmite, son précurseur, à sa mise en forme avant sa transformation en alumine gamma après calcination. Chaque étape de préparation constitue un levier de contrôle des propriétés texturales. La porosité trouve son origine dans l'empilement plus ou moins important et organisé d'agrégats ou agglomérats de cristallites, briques élémentaires de la boehmite. Une modification de cette microstructure engendre une altération de la texture (volume poreux, diamètre poreux, surface spécifique). L'utilisation d'un solvant de type alcool lors de la synthèse ou du lavage de la boehmite est une technique connue pour modifier les propriétés texturales de l'alumine. Souvent attribués aux tensions de surface, les mécanismes d'interaction entre de tels solvants et la boehmite sont encore discutés à ce jour et sont parfois contradictoires. **L'objectif de ce travail de thèse est donc de contribuer à la rationalisation des phénomènes d'interactions qui interviennent entre les alcools et la boehmite aux différentes étapes de préparation, et qui conduisent à l'obtention de support en alumine de porosité contrôlée.**

Ce manuscrit se décline en cinq chapitres.

Le **premier chapitre** présente le contexte général dans lequel se situe notre étude. L'alumine comme support de catalyseur y est d'abord globalement présentée. Puis l'état de l'art sur les différents moyens de contrôle de la porosité est ensuite exposé. Une attention plus particulière sur l'utilisation d'alcool comme révélateur de porosité est apportée. Les bases un peu plus théoriques permettant la compréhension des mécanismes d'interaction finalisent ce chapitre. L'ensemble de ces recherches

bibliographiques permettent de cibler les verrous techniques et scientifiques (interactions, organisation des particules...), et de proposer une méthodologie pour contribuer à les lever.

Le **chapitre 2** présente dans un premier temps la démarche et la stratégie expérimentales développées pour répondre aux objectifs fixés. Ce chapitre a pour but de déterminer les paramètres des solvants et de la boehmite qui permettent le contrôle des propriétés texturales. Cette exploration nous amène à optimiser la préparation et à sélectionner notre système d'étude.

Dans le **chapitre 3**, les propriétés de la dispersion de la boehmite dans plusieurs solvants choisis sont examinées. Le comportement des dispersions en statique et sous cisaillement nous conduit à proposer une organisation des particules en suspension en fonction des solvants.

Le **chapitre 4** a pour objectif d'établir le degré de corrélation entre la structuration des particules en dispersion suggérée au chapitre 3 et la microstructure des solides poreux. Une étude de l'interface solide/liquide est menée pour affiner la compréhension des mécanismes d'interaction.

Le **chapitre 5** est dédié à la caractérisation des propriétés fonctionnelles de ses supports à porosité contrôlée. Les performances catalytiques sont évaluées dans un test d'hydrotraitement. Une approche utilisant les outils de la micromécanique est utilisée pour interpréter les propriétés mécaniques.

Chapitre 1 : Bibliographie

Ce chapitre bibliographique couvre des domaines très variés permettant de poser les bases nécessaires à la compréhension de l'étude. La première partie de cette revue bibliographique est dédiée à la présentation des matériaux d'intérêt, leur utilisation, leur fabrication et leurs propriétés. En deuxième lieu, nous nous focaliserons sur les différentes démarches initiées dans la littérature pour améliorer les propriétés texturales des supports, notamment par l'utilisation d'un alcool avant ou après la synthèse. Enfin, la dernière partie est axée sur la compréhension des mécanismes d'interactions des particules en suspension dans des solvants aqueux ou organiques. Cette étude bibliographique nous permet de définir les objectifs et la méthodologie de ce travail de thèse.

1.1. L'hydrotraitement du RSV

1.1.1. Contexte

Un pétrole brut est constitué d'une très grande variété de composés chimiques principalement à base de carbone et d'hydrogène (hydrocarbures). Mais il comporte également du soufre, de l'azote, de l'oxygène et des métaux comme le nickel et le vanadium considérés comme des impuretés, en quantité variable suivant l'origine du brut. Le premier traitement subi par le pétrole est la distillation permettant le fractionnement en une douzaine de coupes pétrolières. Les différentes coupes sont séparées en fonction de leur température d'ébullition (figure 1. 1). Ainsi les composés les plus volatiles ont les températures d'ébullition les plus basses, les coupes plus lourdes comme le résidu sous vide (RSV) des températures plus élevées. La proportion des différentes coupes varie d'un brut à l'autre (figure 1. 2).

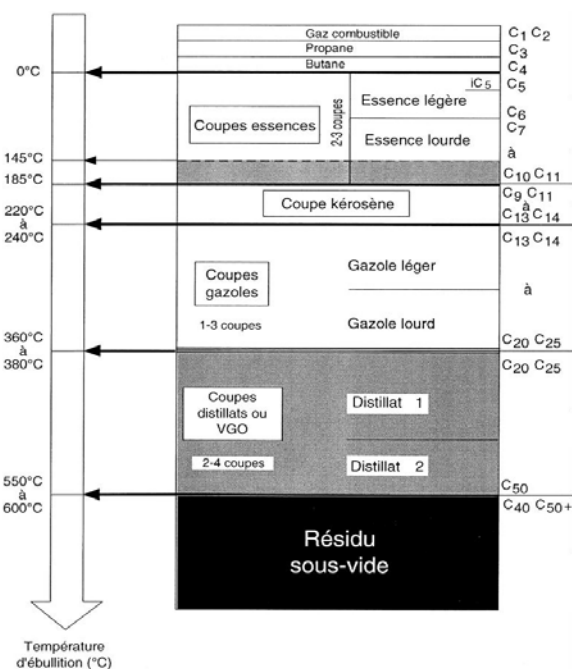


Figure 1. 1 : Séparation des coupes pétrolières en fonction de leur température d'ébullition (tiré de IFP Training [1]).

La demande en pétrole brut est en constante évolution et devrait atteindre plus de 100 millions de barils par jour en 2020. En conséquence de l'explosion de la demande mondiale en pétrole, l'exploitation de bruts de moins bonnes qualités comme les bruts Vénézuéliens, riches en résidu sous vide, se développe. D'un autre côté, les fractions légères et intermédiaires des bruts du pétrole représentent 80% de la demande mondiale (figure 1. 2). Il existe donc un déséquilibre entre la demande mondiale en pétrole tournée vers les fractions légères et le rendement des coupes pétrolières de plus en plus lourdes. Il est donc nécessaire de valoriser les coupes lourdes du pétrole en les convertissant en coupes plus légères.

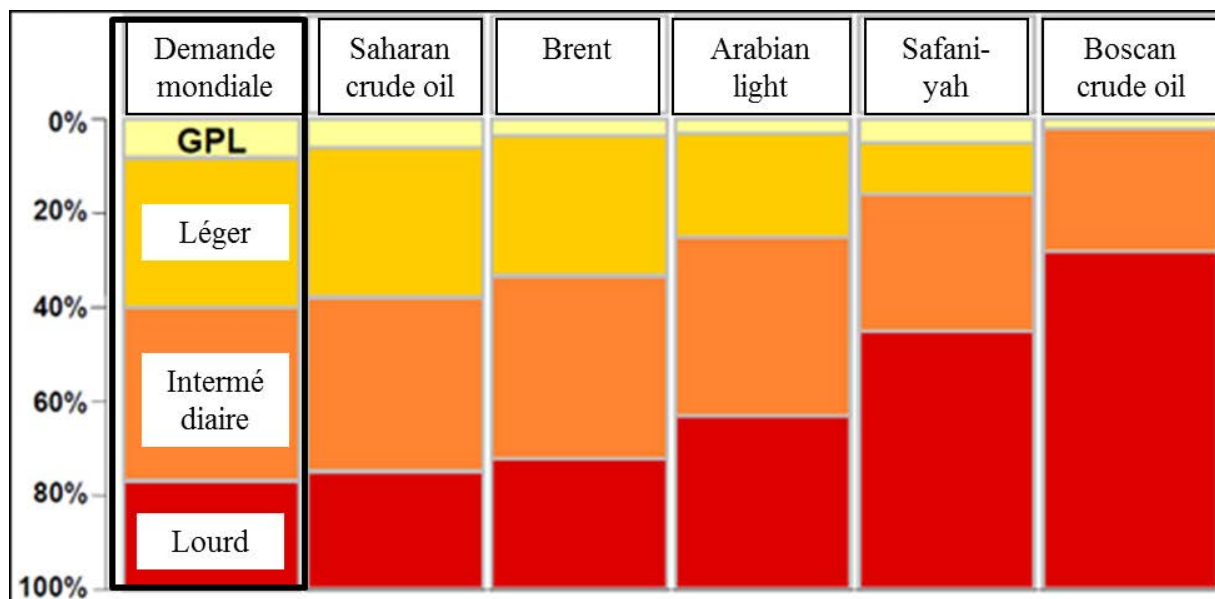


Figure 1. 2 : Rendements des coupes pétrolières de différents bruts (tiré de IFPtraining) [1]

Le résidu sous vide (RSV) est la fraction non distillable du pétrole, constituée d'hydrocarbures très lourds et riches en impuretés (soufre, azote, oxygène) mais aussi d'asphaltènes et de résines qui contiennent la majeure partie des métaux (nickel, vanadium). Les composés sulfurés comme les mercaptans, les sulfures et les composés thiophéniques se trouvant dans les bruts, sont source de pollution atmosphérique par leurs produits de combustion SO_2 et SO_3 , et de corrosion (H_2S ...). En plus de leur odeur désagréable, ils peuvent empoisonner certains catalyseurs. Les composés organométalliques (Nickel et Vanadium) sont emprisonnés en partie dans des grosses molécules de type porphyrines (molécules à structure cyclique) constituant l'asphaltène, et sont un réel poison pour les catalyseurs que l'on met en œuvre dans les opérations de conversion et d'hydrotraitement des résidus. De plus, les spécifications concernant les produits raffinés deviennent de plus en plus rigoureuses et soulignent l'importance de procédé de purification et conversion des charges lourdes [1].

Pour améliorer leur qualité et mieux répondre aux spécifications imposées par l'état, ou pour convertir les coupes lourdes en coupes plus légères afin de répondre aux besoins du marché, les coupes doivent subir des traitements de raffinage. Ainsi, des traitements catalytiques comme l'hydrotraitement, doivent être mis en œuvre pour améliorer la qualité du résidu et le valoriser.

1.1.2. Procédé d'hydrotraitement

1.1.2.1. Utilisation de l'hydrotraitement en raffinerie

L'hydrotraitement ou hydrosulfurage vise à éliminer les composés indésirables comme les composés sulfurés, azotés, oxygénés et les métaux présents dans les coupes pétrolières, au moyen de traitement catalytique en présence d'hydrogène. Le procédé d'hydrotraitement comprend plusieurs transformations chimiques :

- Hydrodésulfuration (HDS) : transformation du soufre S en H_2S
- Hydrodézazotation (HDN) : transformation de l'azote N en NH_3
- Hydrodéoxygénation (HDO) : transformation de l'oxygène O en H_2O
- Hydrodémétallation (HDM) : élimination des molécules lourdes contenant les métaux.

L'autre objectif de l'hydrotraitement est d'éliminer les hydrocarbures insaturés (augmenter le rapport H/C des composés insaturés) tels que les oléfines (alcènes), dioléfines et aromatiques. Les dioléfines sont des composés instables pouvant former des gommages dans les carburants. Les oléfines sont, dans certains procédés, également indésirables car elles dégradent l'indice de cétane (aptitude des gazoles à s'enflammer spontanément dans l'air chaud comprimé par le moteur). Les aromatiques lourds sont réfractaires au craquage et donc à la conversion du résidu que l'on cherche à valoriser. L'hydrogénation des dioléfines en oléfines et des oléfines en paraffines (alcanes), et l'hydrogénation des aromatiques, sont réalisées au cours de l'hydrotraitement. L'hydrotraitement intervient donc à de nombreux endroits de la raffinerie (figure 1. 3) et constitue la première étape de traitement avant le reformage catalytique, l'isomérisation, le craquage catalytique ou l'hydrocraquage des distillats. La principale application des hydrotraitements dans la plupart des raffineries concerne l'hydrodésulfuration des gazoles, c'est-à-dire le traitement des coupes de distillation (kérosène et gazoles) et des coupes équivalentes craquées. Cette étape vise à satisfaire les spécifications très sévères, notamment en Europe, de teneur en soufre du gazole et du fioul domestique.

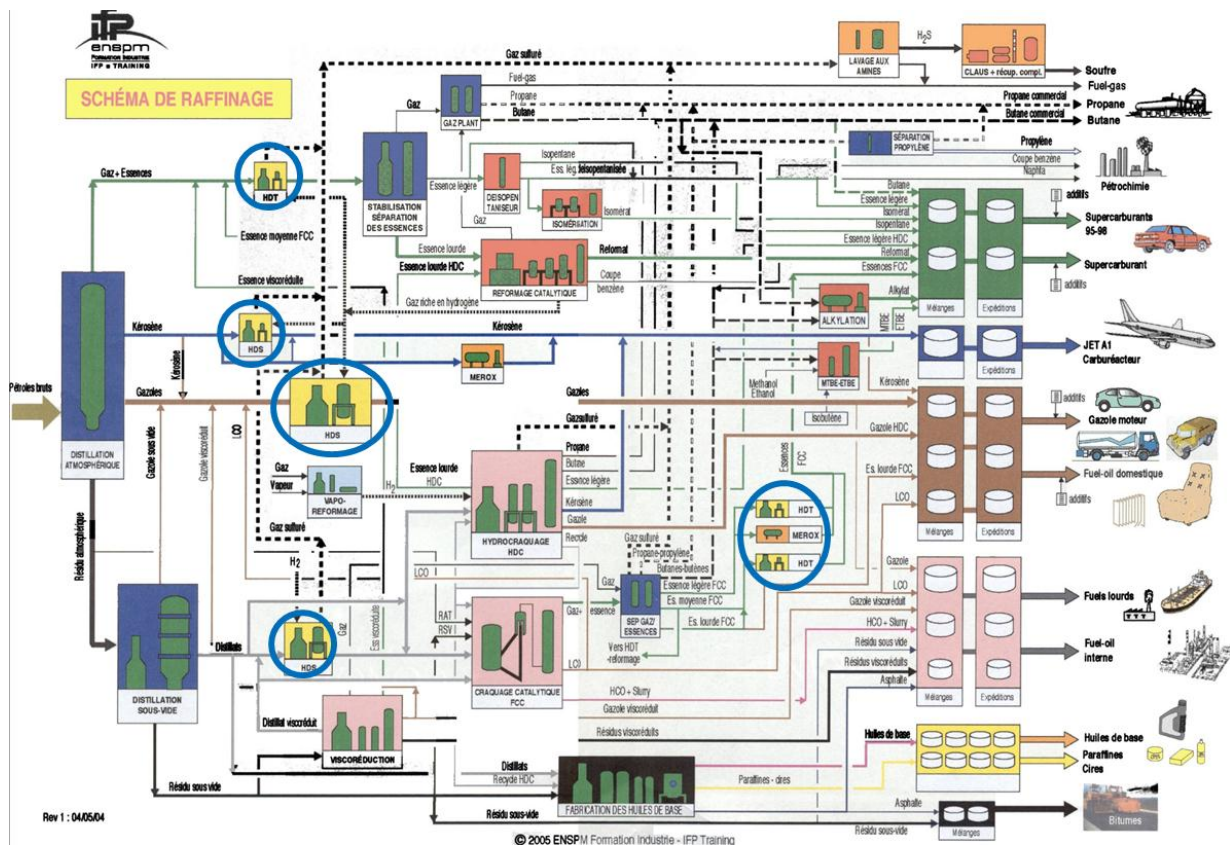


Figure 1. 3 : Schéma de raffinage montrant l'importance de la place de l'hydrotraitement dans la chaîne pétrolière (tiré de IFP Training) [1]

Dans le cas de l'hydrotraitement des coupes lourdes comme le résidu sous vide, les réactions d'hydrodémétallation et d'hydrodésulfuration sont en jeu. En fonction de la teneur en métaux des charges et de la cible visée, le type de réacteur est adapté. Un réacteur en lit bouillonnant est préféré si on cherche à convertir fortement les molécules car les sédiments issus du procédé pourraient colmater un réacteur en lit fixe. Dans le cas d'un procédé de purification, un lit fixe est utilisé. En revanche pour des résidus très lourds (>200-300 ppm de métaux), une technologie avec renouvellement en continu de catalyseur est plus adaptée du fait de la désactivation très importante rencontrée avec ce type de charge.

1.1.2.2. Mise en œuvre des catalyseurs d'hydrotraitement du RSV

Un catalyseur hétérogène est composé d'une phase active dispersée sur un support poreux. En hydrotraitement, cette phase active est constituée de sulfures métalliques. Les métaux sont choisis parmi les métaux de transition du groupe VIB (Mo par exemple), promus par un élément du groupe VIIIB (Ni, Co par exemple). Ce promoteur est rajouté en faible quantité par rapport au métal principal et favorise l'activité catalytique. Très souvent, du phosphore est également introduit comme dopant des systèmes Co(Ni)Mo/support car il permet d'améliorer la dispersion de la phase active avec un meilleur taux de promotion qu'avec des catalyseurs conventionnels sans phosphore [2]. Il permettrait

également d'améliorer la stabilité des solutions d'imprégnation du métal sur le support [3]. A l'air ambiant, les métaux sont sous forme oxyde et deviennent actifs après sulfuration. Les sulfures métalliques favorisent les différentes réactions chimiques d'hydrotraitement. La formulation (nature et teneur en métaux de la phase active) et les propriétés du support [4] (porosité, surface spécifique, acidité...) influent sur l'efficacité en HDM et HDS du catalyseur.

Les métaux de la charge sont emprisonnés dans des grosses molécules de porphyrine entre autres, formant un nanoagrégat d'environ 2 nm. L'assemblage de plusieurs nanoagrégats constitue un cluster d'asphaltène d'environ 7 nm (figure 1. 4) [5]. Cela nécessite donc un très grand diamètre poreux du support permettant la diffusion des asphaltènes au cœur du catalyseur et ainsi minimiser les limitations diffusionnelles intragranulaires. Un volume poreux également important permet une grande capacité de rétention de métaux.

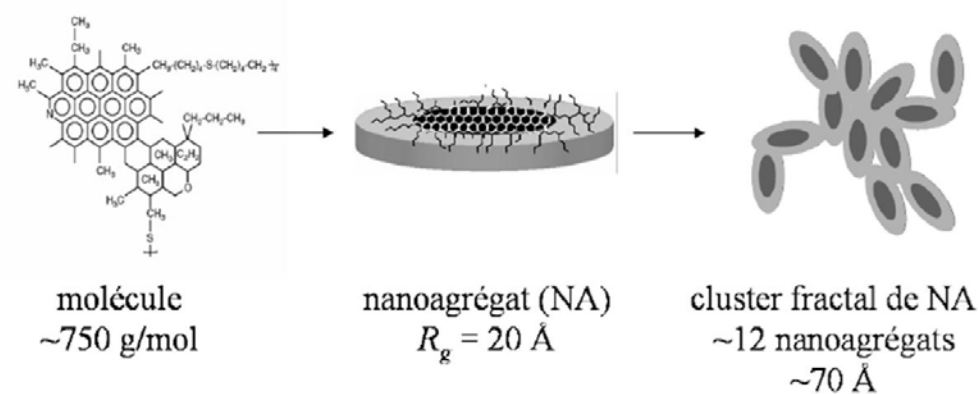


Figure 1. 4 : Schéma des mécanismes d'agrégation hiérarchisée des asphaltènes dans du toluène (tiré de Eyssautier [5])

L'hydrodésulfuration engage des molécules sulfurées de plus petites tailles que les asphaltènes et leur diffusion est donc moins limitée par le diamètre poreux. En revanche, la surface spécifique du support doit être élevée pour assurer une bonne dispersion de la phase active et maximiser la conversion.

Plumail [6] a montré que l'HDV (hydrodévánadation) augmente avec la taille des pores jusqu'à une certaine taille des pores (figure 1. 5 gauche). Or, une baisse de la surface spécifique est généralement observée avec l'augmentation du diamètre poreux due à la croissance des cristallites [7] [8] (figure 1. 5 droite). Ainsi, l'activité en hydrodésulfuration est dégradée par augmentation du diamètre poreux qui induit une surface spécifique plus faible et une moins bonne dispersion de la phase active [6]. L'amélioration d'une activité catalytique (HDV) se fait donc au détriment d'une autre performance (HDS). Le recouvrement entre l'HDM et d'HDS est faible et il est donc difficile de concilier les deux activités. L'activité est limitée entre autres par les propriétés texturales du support.

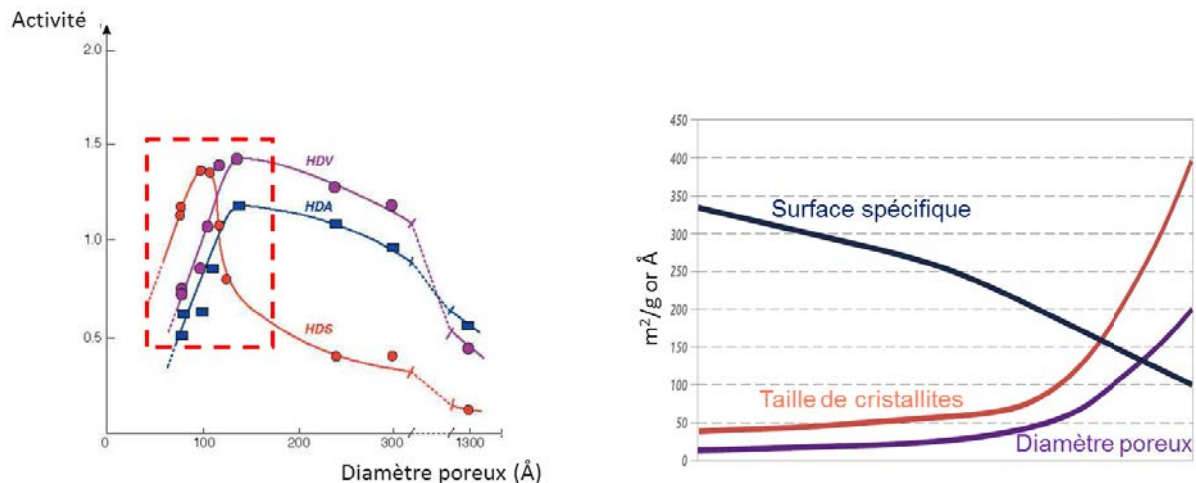


Figure 1. 5 : Effet du diamètre poreux sur l'activité catalytique (gauche) (tiré de Plumail [6]) et relation entre l'évolution de la surface spécifique, de la taille des cristallites et du diamètre poreux (droite).

A cause des températures élevées de la réaction, le craquage thermique entraîne la formation de radicaux se combinant entre eux pour former de plus gros radicaux, qui passent ensuite à l'état solide à partir d'une certaine taille et constituent le coke (carbone + impuretés). Le coke formé et les métaux captés se déposent petit à petit sur les catalyseurs et bouchent la porosité, réduisant leur activité [4, 9-12]. La régénération du catalyseur est alors nécessaire périodiquement. Pour éviter la désactivation trop rapide du catalyseur, on utilise une combinaison de plusieurs catalyseurs en série d'actions complémentaires en lit fixe (procédé Hyvalh® utilisé par IFPEN/Axens) [13]. Un catalyseur HDM est employé dans le premier réacteur et a pour but de convertir le plus possible d'asphaltènes en éléments plus légers et d'éliminer une partie des métaux. Le deuxième catalyseur présente une activité mixte HDS/HDM. Son objectif est de désulfurer la charge démétaillée par le premier catalyseur tout en continuant l'hydrodémétallation. La porosité de ce catalyseur de transition permet l'accumulation de métaux et l'amorce de l'hydrodésulfuration. L'hydrodésulfuration est principalement assurée par le dernier catalyseur dont la porosité et la rétention en métal ne sont pas trop importantes mais dont la surface spécifique doit être grande. Le tableau 1. 1 présente les propriétés classiquement ciblées pour les trois types de catalyseurs [13].

Tableau 1. 1 : Propriétés typiques de catalyseurs d'hydrotraitement du RSV

	<i>Phase active</i>	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Volume poreux (ml/g)</i>	<i>Diamètre poreux (nm)</i>	<i>Rétention en métal % poids /catalyseur frais</i>
HDM	NiMo	80-180	0,7-1,2	20-100	>50
HDM/HDS	CoMo	150-220	0,5-0,8	10-20	30-40
HDS	NiMo	180-250	0,4-0,7	8-12	10-20

En fonction de son rôle dans le procédé, le catalyseur et notamment le support poreux doit donc présenter des propriétés texturales variées et bien contrôlées. Il doit présenter une surface spécifique maximale pour garantir une bonne dispersion de la phase active et assurer une surface d'échange suffisante avec les réactifs. La porosité doit de plus être ouverte pour assurer la diffusion des réactifs et des produits de catalyse afin d'éviter le bouchage rapide des catalyseurs. Un bon compromis entre une forte porosité et une grande surface spécifique doit être trouvé pour garantir un recouvrement plus important entre les activités à la fois d'hydrodémétallation et d'hydrodésulfuration.

1.2. Support catalytique

Les silice-alumines amorphes, zéolithes (silicoaluminates cristallisés) et alumines sont classiquement employées comme support catalytique. Les zéolithes et dans une moindre mesure les silices-alumines amorphes, présentent des fortes acidités nécessaires aux réactions de craquage catalytique. Le support catalytique utilisé en hydrotraitement est généralement en alumine-gamma d'acidité modérée, préparé à partir de la boehmite, son précurseur. La fabrication d'un support catalytique en alumine est une succession d'étapes unitaires : de la synthèse de la boehmite à la calcination *via* sa mise en forme. La phase métallique est ensuite déposée par imprégnation puis séchée et calcinée afin d'éliminer le solvant et de décomposer les précurseurs de la solution en oxyde métallique.

C'est de la bonne compréhension de l'évolution des propriétés de la boehmite au cours de ces étapes de fabrication que les supports peuvent atteindre des performances optimales.

1.2.1. Généralités sur les alumines

Le terme « alumine » fait référence à quatre classes de composés [14, 15]:

- Les trihydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$: bayerite et gibbsite
- Les (oxyhydr) oxydes d'aluminium $\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: boehmite et diaspore
- Les alumines de transition issues de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et AlOOH : l'alumine gamma, par exemple
- L'alumine alpha (corindon) : la phase la plus stable thermodynamiquement

Ces phases sont chacune stables sur une plage de température bien précise (figure 1. 6) [14, 16]. Les supports utilisés en hydrotraitement sont généralement préparés à partir de boehmite qui sera transformée en alumine gamma après calcination dès 350°C. Nous ne décrivons donc que ces deux alumines dans ce manuscrit.

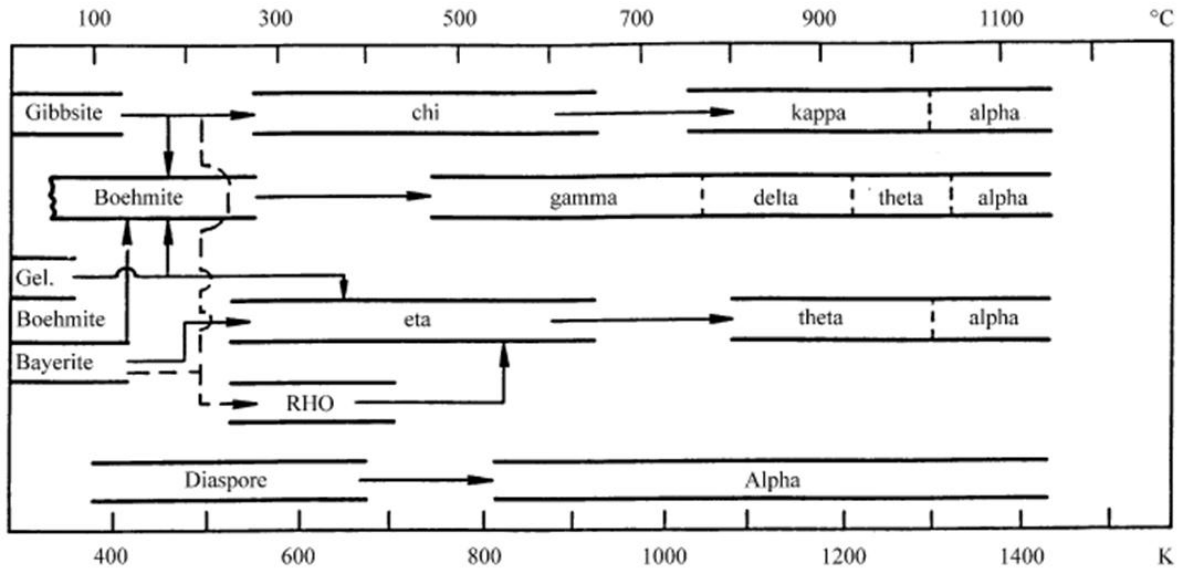


Figure 1. 6 : Plages de stabilité des aluminates en fonction de la température (tiré de [14])

1.2.1.1. Structure cristallographique

La boehmite est un oxy-hydroxyde d'aluminium, constituée d'octaèdres où l'aluminium est au centre et les oxygènes aux sommets. L'ion Al^{3+} étant fortement chargé, il attire un certain nombre de molécules d'eau, formant ainsi une liaison Al-O très solide. Les sommets sont soit des ions O^{2-} soit des OH^- . Cette différence de polarité provoque une déformation de l'octaèdre. Les octaèdres sont liés les uns aux autres et ont une arête en commun. Ils sont disposés en double chaînes droites, appelées feuillets. Les feuillets sont reliés entre eux par des ponts hydrogène (figure 1. 7). La maille de boehmite dont les paramètres sont $a = 2,86 \text{ \AA}$, $b = 12,25 \text{ \AA}$, et $c = 3,69 \text{ \AA}$, comprend deux feuillets [17]. L'empilement des feuillets se fait suivant l'axe b (figure 1. 7). La localisation de l'hydrogène a longtemps été discutée [18] et il est maintenant compris que la liaison O-H-O est en fait asymétrique (O-H...O) : les hydrogènes ne sont en fait pas situés au milieu des liaisons O-O [15].

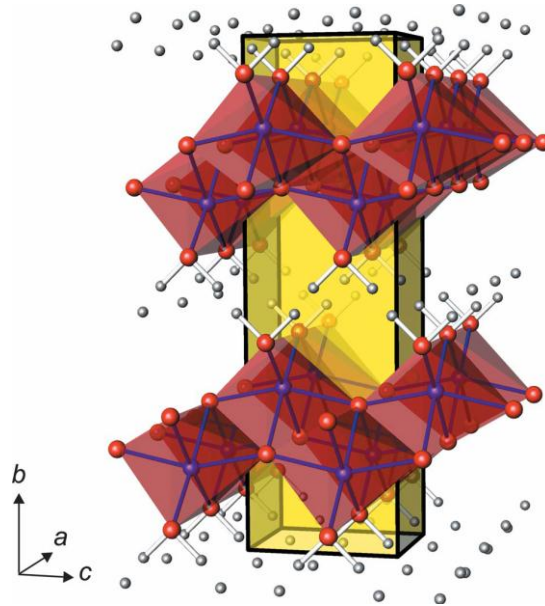


Figure 1. 7 : Structure cristallographique de la boehmite d'après la référence [17]. Les atomes en rouges, bleus et gris correspondent à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène respectivement. En jaune est représentée la maille élémentaire de la boehmite.

1.2.1.2. Surface de la boehmite

La transformation de la boehmite en alumine est topotactique [19, 20], c'est-à-dire que les propriétés morphologiques de la boehmite sont conservées après le changement de phase. Les propriétés de l'alumine sont donc héritées de la boehmite. La figure 1. 8 représente la transformation de la boehmite en alumine et la correspondance des phases.

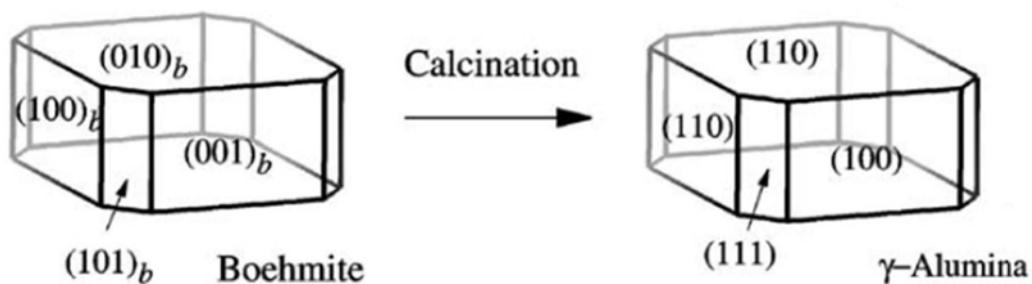


Figure 1. 8 : Modèle d'une cristallite de boehmite et sa transformation en alumine gamma [19, 20]

Les faces de la boehmite et de l'alumine ne sont pas équivalentes. Les surfaces possèdent des groupements hydroxyles (-OH) dont la nature influe sur l'énergie de chaque surface. Raybaud et al. [21] ont mis en évidence par modélisation moléculaire, cinq types d'hydroxyles de surface (en

fonction de leur coordination avec l'aluminium). A chaque face correspond un type d'hydroxyle, sauf la face (101) qui présente deux types de sites. Les faces considérées ont donc des énergies interfaciales très différentes et ont été calculées par Jolivet et al. [22] à différents pH (figure 1. 9). L'énergie interfaciale est plus basse pour la surface (010) et ne dépend pas du pH. Cette face est donc toujours dominante (face basale) par rapport aux faces latérales.

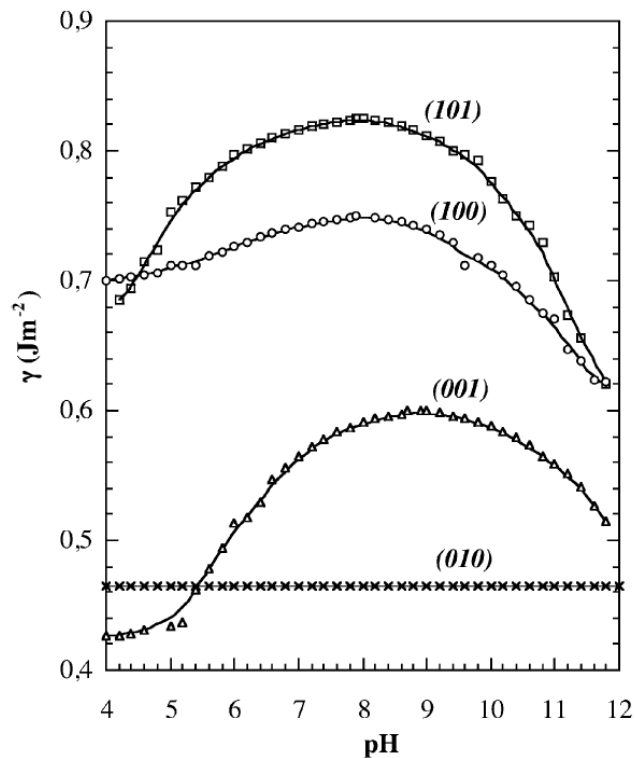


Figure 1. 9 : Tensions interfaciales calculées sur les faces (010), (100), (001) et (010) de la boehmite en fonction du pH (force ionique 0,5 mol/L, 350 K) [22]

En suspension, les groupes hydroxylés de surface constituent un site réactif de la surface pour l'adsorption des ions et des molécules de la solution. Il existe deux types d'adsorption. La physisorption fait intervenir des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène ou de Van der Waals. On parle de chimisorption quand la formation d'une liaison chimique est en jeu. Les molécules organiques comportant des groupes fonctionnels comme les fonctions carboxyliques, amines ou alcools sont susceptibles de se physisorber ou chimisorber sur les oxydes en substituant les groupements hydroxyles de surface [23].

1.2.1.3. Localisation de l'eau de la boehmite sur-stoechiométrique

Il est nécessaire de distinguer les deux termes employés dans la littérature pour nommer le matériau étudié. Effectivement, les termes de « boehmite » et « pseudo-boehmite » sont utilisés. La boehmite se réfère à l'(oxyhydr)oxyde gamma d'aluminium (γAlOOH), équivalent au monohydrate d'oxyde d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$). La pseudoboehmite provient, d'un point de vue structural, de la boehmite mais contient un excès d'eau. La localisation exacte de cette eau (au cœur ou en surface des cristaux) a été très largement débattue [16, 24-27]. En 1974, Baker et Pearson [15, 28] proposent un modèle où l'eau excédentaire est localisée non pas entre les feuillets mais sur la surface des cristaux, dont une partie serait physisorbée sur les faces (010) et l'autre partie serait chimisorbée sur les faces (100) et (001), coordonnée aux ions Al^{3+} résultant des défauts de structure (figure 1. 10). La quantité d'eau excédentaire dépendrait donc de la taille des cristallites.

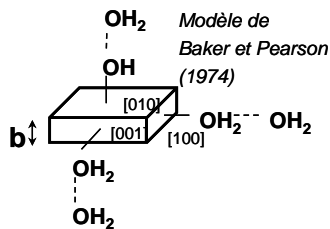


Figure 1. 10 : Modèle de Baker et Pearson [15, 28]

Tettenhorst et Hofmann (1980) [29] montrent qu'en fait le déplacement continu de la réflexion (020) s'explique principalement par une variation continue des tailles de cristallites. Ainsi, il n'y aurait pas lieu de distinguer les termes « boehmite » de « pseudo-boehmite », mais ils ne concluent pas sur la localisation de l'eau. Bellotto et al. (1998) [30] confirment ces résultats et précisent que l'eau excédentaire est localisée en surface des cristaux.

1.2.2. Préparation des supports

La préparation des supports en alumine est une succession de plusieurs étapes unitaires. La boehmite est tout d'abord synthétisée sous forme de poudre de taille de particules variables puis séchée. La poudre est ensuite mise en forme par des procédés variés pour lui donner la forme d'un objet millimétrique (billes, extrudés) ou micrométrique (granules). Enfin, le matériau subit des traitements thermiques qui conduisent au support final.

1.2.2.1. Synthèse de la boehmite

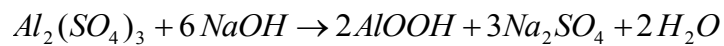
Plusieurs voies de synthèse de la boehmite existent. La synthèse par précipitation et par procédé sol-gel sont les méthodes les plus couramment utilisées pour produire la boehmite.

La synthèse par voie sol-gel consiste en l'hydrolyse puis la condensation d'un alcoxyde d'aluminium $Al(OR)_3$ avec R un groupement alkyl (isopropoxyde d'aluminium, aluminium-sec-butoxyde...) [31], dont la réaction est la suivante :



Ce procédé est notamment connu sous le nom de procédé Ziegler, utilisé pour la production d'alcools gras linéaires ROH, la boehmite étant en fait un sous-produit de la réaction. L'avantage de cette méthode de synthèse est que la boehmite produite contient peu d'impureté.

La deuxième voie de synthèse consiste en la précipitation de la boehmite à partir de sels d'aluminium par une base ou un acide.



Bien que très facilement réalisable, cette méthode de synthèse engendre la production de boehmite contenant des impuretés issus des précurseurs comme des sulfates ou des sodiums. Après la synthèse, la boehmite produite en suspension est filtrée et le gâteau humide est lavé classiquement à l'eau afin de réduire les impuretés.

1.2.2.2. Séchage de la boehmite

La boehmite est ensuite séchée afin d'éliminer le solvant en étuve au laboratoire, ou en séchoir par atomisation à plus grande échelle ce qui nécessite la remise en suspension du gâteau. Le séchage par atomisation consiste à pulvériser la suspension sous forme d'un brouillard à travers un air chaud, ce qui permet d'évaporer le solvant et former des microsphères de particules de tailles variables en fonction des conditions d'atomisation (température, type de la buse, concentration de la suspension...). Le séchage par atomisation est ainsi une première étape de mise en forme.

1.2.2.3. Mise en forme

La mise en forme est le passage d'un état de poudre à un support de taille millimétrique. Plusieurs techniques de mise en forme existent en fonction de l'application du catalyseur : malaxage/extrusion, granulation, pastillage, coagulation en gouttes etc... La mise en forme par malaxage/extrusion est la plus couramment employée. La première étape consiste à peptiser la boehmite, c'est-à-dire à mélanger la boehmite avec de l'acide dans un malaxeur. Ainsi le pH s'éloigne du PCN (point de charge nulle) et la surface des particules se charge. Sous l'effet de l'acide et de l'agitation mécanique du malaxeur, les particules sont plus ou moins désagrégées en particules élémentaires qui vont alors pouvoir se réorganiser. Après le malaxage acide, une base est ajoutée afin

de neutraliser la surface des particules. Le pH augmente et se rapproche du PCN : les particules flocculent, ce qui apporte la cohésion du matériau. Le pH joue également un rôle sur l'aggrégation des cristallites et ainsi sur la porosité. La pâte obtenue est ensuite extrudée, c'est-à-dire que la pâte est forcée à passer à travers une filière de forme variable (cylindre, trilobe, quadrilobe...). Les propriétés rhéologiques sont extrêmement importantes pour l'écoulement ce qui conditionnent l'aspect des extrudés finaux et donc les propriétés mécaniques. Pour maximiser le ratio entre la surface externe de l'extrudé et son volume et ainsi favoriser la diffusion dans l'application catalytique, des géométries de filières polylobes sont préférées.

1.2.2.4. Traitements thermiques

Les extrudés sont séchés en étuve au laboratoire ou dans des fours tunnels à plus grande échelle. Cette étape vise à éliminer l'eau contenue dans l'extrudé humide à des températures n'excédant pas 150°C. Les conditions de séchage sont extrêmement importantes car elles conditionnent les propriétés mécaniques du support en évitant par exemples des défauts de type fissures [32].

Le catalyseur est employé à des températures de l'ordre de 400°C dans le procédé d'hydrotraitement et la texture de la boehmite pourrait en être modifiée. La calcination sert donc à fixer les propriétés texturales et à renforcer les propriétés mécaniques. Le but est de transformer la boehmite en alumine-gamma. Cette alumine est stable entre 500°C et 800°C. Les extrudés sont calcinés en four à moufle au laboratoire.

Les analyses thermiques (ATG-ATD) montrent deux départs d'eau, un à environ 100 °C, correspondant à l'élimination de l'eau physisorbée, et l'autre à 350-550 °C, dû à l'élimination de l'eau chimisorbée et des hydroxyles souvent appelés, eau de structure [14, 29]. La déshydratation de deux hydroxyles voisins provoque la formation d'un pont oxygène irréversible entre deux atomes d'aluminium et l'élimination d'une molécule d'eau (figure 1. 11).

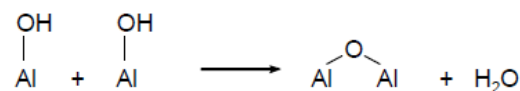


Figure 1. 11 : Formation d'un pont oxygène entre deux atomes d'aluminium

Ainsi, toutes les étapes de préparation des supports peuvent influencer sur les propriétés de celui-ci (propriétés texturales et mécaniques notamment) et donc jouer sur les performances du catalyseur.

1.2.3. Propriétés des supports

Les supports de catalyseurs ont un impact non négligeable sur les performances catalytiques en terme d'activité, de stabilité dans le temps... La porosité (volume et diamètre poreux, surface spécifique, connectivité et tortuosité du réseau poreux...) gouverne l'imprégnation des précurseurs de la phase active, la diffusion des précurseurs et des réactifs de la charge. Il est donc important de comprendre l'origine de la porosité et l'influence des paramètres de préparation qui influent sur la texture. L'augmentation de la porosité est souvent reliée à une diminution des propriétés mécaniques. Or le support doit être suffisamment résistant pour minimiser la formation de fines et éviter la diminution de la durée de vie du catalyseur.

1.2.3.1. Origine des propriétés texturales

La porosité doit sa nature à plusieurs origines. La classification IUPAC, classiquement utilisée, propose un classement basé sur la taille des pores.

On distingue trois types de pores [14]:

- les micropores, de diamètre de pores inférieur à 2 nm.
- les mésopores, de diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm.
- les macropores, de diamètre de pores supérieur à 50 nm.

Une représentation schématique de la distribution poreuse est présentée ci-dessous (figure 1.12) [16].

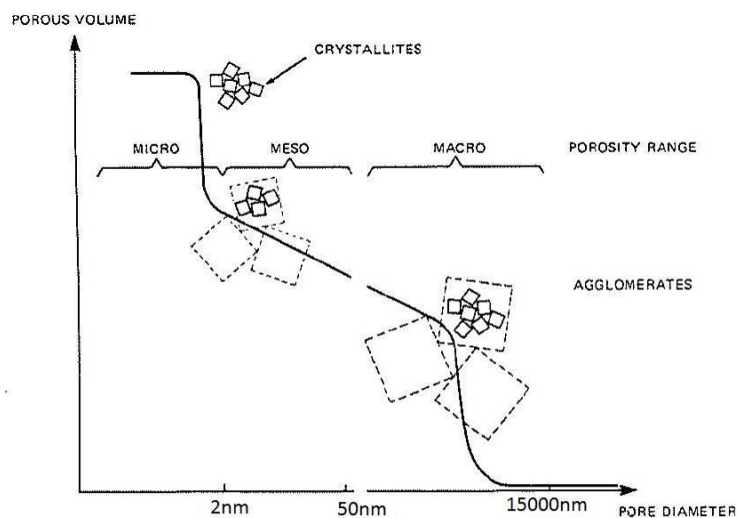


Figure 1. 12 : Représentation schématique de la distribution poreuse [16]

Cependant, la forme tridimensionnelle du pore doit être prise en compte en plus de la taille unidimensionnelle qu'est le diamètre du pore. Ainsi des classements introduisant l'origine et la structure (pores inter ou intraparticulaire) ou l'accessibilité du pore (fermé, ouvert....) sont également utilisés [33]. La structure des pores (tortuosité, connectivité des pores) n'est pas encore complètement élucidée.

Les supports d'alumine gamma sont généralement composés de mésopores et macropores qui proviennent des espaces interparticulaires [34]. Des grandes particules de formes irrégulières s'empilent moins efficacement et produisent une plus grande porosité que des plus petites particules. De ce fait, la porosité est dépendante de la taille, de la forme et de la structuration des particules. De manière plus précise, on appelle agrégat, un assemblage d'une centaine de nanomètres de particules élémentaires, liées par interaction forte. Un agglomérat se définit par un assemblage d'agrégats, de l'ordre du micron, liés par des interactions faibles de type hydrogène ou Van der Waals (figure 1. 13).

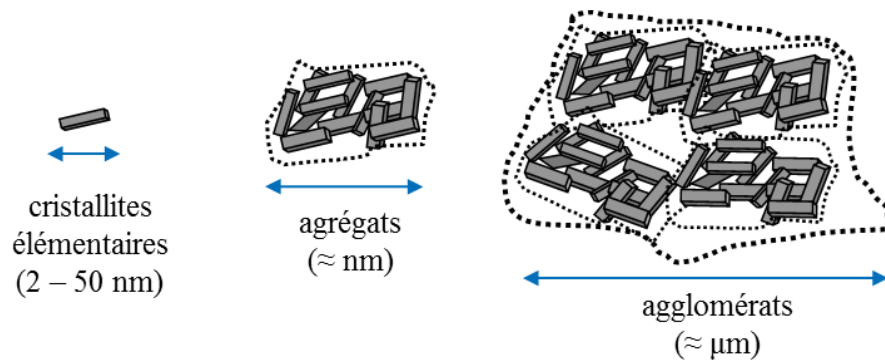


Figure 1. 13 : Représentation schématique d'une cristallite élémentaire, d'un agrégat et d'un agglomérat

Cette description montre clairement que le contrôle de la porosité passe par le contrôle des cristallites, leur taille, leur morphologie, leur agrégation, leur arrangement et leur empilement. Dans la partie 1.3, nous détaillerons les différentes méthodes permettant de modifier la porosité.

Traditionnellement, les supports de catalyseur atteignent une surface spécifique de 200-300 m²/g et un volume poreux de 0,5-0,8 ml/g après mise en forme [35].

1.2.3.2. Propriétés mécaniques

Si une porosité contrôlée conduisant à des bonnes propriétés catalytiques est requise, une bonne résistance physique des catalyseurs est également primordiale. Effectivement, les supports sont soumis à des contraintes thermiques, chimiques et mécaniques dans le réacteur, lors de leur transport ou conditionnement. Une défaillance mécanique peut engendrer la fragmentation des supports et la formation de fines, pouvant provoquer des dommages dans les unités industrielles, comme une mauvaise distribution de la circulation des fluides, une obstruction du réacteur et donc une élévation

de la pression. La fin de vie d'un catalyseur est en général due à sa mauvaise résistance mécanique, plutôt qu'à une perte d'activité catalytique [36]. Bien que la résistance mécanique soit essentielle, les efforts d'innovation se concentrent en général sur l'amélioration de la porosité ; le comportement mécanique fait rarement l'objet de développements spécifiques.

Origine de la résistance mécanique

La fracture d'un support se produit quasiment sans déformation plastique. La rupture du matériau s'amorce au niveau d'un défaut critique autour duquel une concentration des contraintes se crée, conduisant à la propagation brutale d'une fissure sous contrainte locale de traction. Au-delà de la morphologie mésoporeuse décrite précédemment, les supports de catalyseurs peuvent contenir des hétérogénéités comme des additifs, bulles d'air, joint de grains, inclusions, microfissures.... Chacune de ces discontinuités dans la matrice poreuse est vue comme un défaut pouvant être à l'origine d'une fissure, ce qui fait de ces matériaux des objets fragiles [37]. Les propriétés mécaniques sont intimement liées à la microstructure du matériau. Plusieurs études soulignent la relation entre les propriétés mécaniques et cette microstructure. L'équation de Griffith relie la contrainte à la rupture σ_f à la taille du défaut critique a [38] :

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad \text{Equation 1. 1}$$

Où E est le module d'élasticité (Young), γ est l'énergie de surface.

Knudsen [39] considère que la résistance à l'écrasement est fonction de la porosité et du diamètre des particules primaires constituant le matériau. Rumpf [40] suggère que les forces comme les ponts solides, les forces interfaciales, les forces de pression capillaire, les forces d'attraction et d'adhésion entre particules, l'enchevêtrement des agrégats sont les principales sources de cohésion d'une structure d'agglomérats. Il estime que la résistance à la traction d'un agglomérat peut être calculée de la façon suivante [41] :

$$\sigma = \frac{9}{8} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{F}{d^2} \quad \text{Equation 1. 2}$$

avec ε la fraction volumique de vide, F la force de liaison entre particules, d le diamètre des particules élémentaires. Rice [42, 43] montre que la résistance à la traction est inversement proportionnelle à la taille des grains.

La résistance est gouvernée principalement par les forces interparticulaires plutôt que par la porosité. Par exemple, un agglomérat poreux à 60% peut être trois fois plus résistant qu'un agglomérat à 30% de densité (tout autre facteur constant), car la contribution due aux forces de liaison est très

importante [44]. Johnson et al. [45] s'appuient également sur les travaux de Rumpf et discutent l'influence de l'énergie de surface sur les contacts entre deux solides déformables. Il propose une équation permettant de prédire la force externe requise pour séparer deux objets de géométrie, d'énergie de surface donnée et de surface de contact finie sous charge nulle.

Modèles mécaniques

Plusieurs approches empiriques prévoient l'évolution du module d'Young E et de la résistance à la rupture σ_f en fonction de la porosité [46, 47] :

$$E = E_0(1-P)^m \quad \text{Equation 1. 3}$$

$$\sigma_f = \sigma_0(1-P)^t \quad \text{Equation 1. 4}$$

Où E_0 est le module d'Young du matériau dense, P la fraction volumique poreuse, σ_0 la résistance à la rupture du matériau dense, m et t des constantes ajustables.

Ces modèles reproduisent l'évolution globale des propriétés mécaniques des matériaux mais ne prennent pas en compte l'impact de la distribution poreuse, de la taille et la forme des pores, mais également l'influence de la morphologie des particules solides constituant le réseau poreux. Meille [48] a étudié comment la morphologie du solide et des pores affectait les propriétés élastiques des aluminés poreuses. Il montre qu'il existe deux modes de rupture en fonction de la porosité. A faible porosité, la rupture est fragile et est caractérisée par la propagation de longues fissures. A plus forte porosité, la rupture devient quasi-fragile (processus d'endommagement fragile mais dissipatif) marquée par l'effondrement progressif des parois solides inter-pores. Cette porosité de transition peut être calculée numériquement et dépend du diamètre des pores et de l'épaisseur inter-pores. L'influence de la taille des pores dépend du taux de porosité : aucun effet du diamètre des pores n'est remarqué à faible porosité alors qu'une influence marquée a été observée de la taille des parois solides à haute porosité. Ce modèle est difficilement applicable car il nécessite la connaissance de la répartition spatiale des pores et la taille de la zone de développement de rupture [49]. En revanche, d'autres études sur du ciment, comme celle menée par Miled [50] montrent un effet prononcé du diamètre des pores à faible porosité et peu marqué à forte porosité en compression. Le ciment basse densité utilisé dans cette étude est un enchevêtrement complexe de phase anhydre, hydratée, de porosité et de particules de sable. Il présente donc une zone de développement de rupture très grande et ne peut être considéré comme fragile à faible porosité comparée à l'alumine.

L'approche micromécanique, dont une revue est proposée par [51], apporte un éclairage sur l'évolution des propriétés élastiques (module d'Young) en fonction de la forme des pores et des

particules. Un résultat théorique important obtenu par la micromécanique sur les polycristaux est rappelé par Sanahuja [52] : le rapport d'aspect des particules r_s influe sur la valeur du module d'Young pour des porosités supérieures à $\phi = 20\%$ (figure 1. 14). Un rapport d'aspect $r_s \gg 1$ (ellipsoïde très allongée = aiguille) et $r_s \ll 1$ (ellipsoïde très aplati = plaquette) favorisent des modules d'Young plus élevés. A même porosité, une forme proche de la plaquette semble présenter des caractéristiques élastiques meilleures que pour une forme de type aiguille. Les moins bonnes performances sont obtenues sur des particules de rapport d'aspect $r_s = 1$, c'est-à-dire des objets sphériques. La porosité critique à partir de laquelle l'objet n'a plus de cohésion est atteinte très rapidement à $\phi = 50\%$ pour ce rapport d'aspect de particules. Cette étude nous montre donc que les propriétés mécaniques élastiques des matériaux poreux dépendent du rapport d'aspect des particules. Pour privilégier une meilleure tenue mécanique, il est donc favorable d'utiliser des particules de rapport d'aspect $r_s \neq 1$.

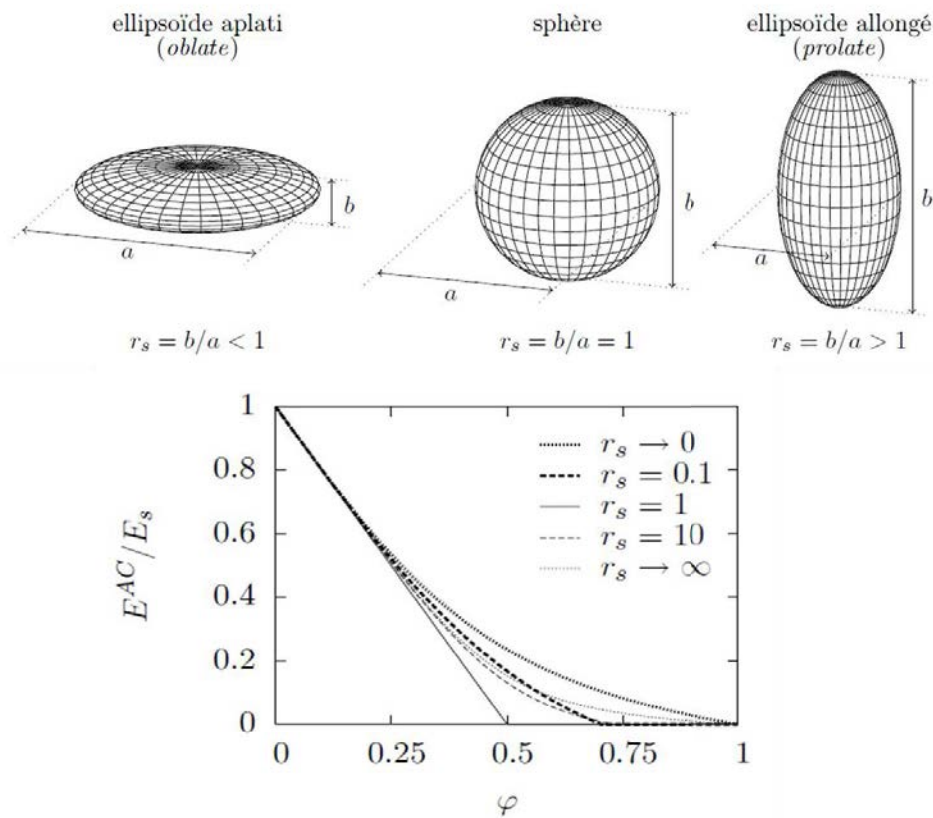


Figure 1. 14 : Définition du rapport d'aspect r_s d'une particule et évolution théorique du module d'Young en fonction de r_s , avec la porosité. (d'après Sanahuja [52])

D'un point de vue plus appliqué, le critère d'acceptation industrielle pour les supports est généralement une charge à la rupture en compression diamétrale supérieure à 1daN/mm sur une extrudé de 1 mm de diamètre. Couroyer et al. [35] proposent une méthodologie permettant de reproduire les contraintes mécaniques observées par les supports dans les unités industrielles.

La plupart des études sont menées sur les matériaux dont la porosité est générée avec des porogènes bien calibrés en tailles et formes. Or la texture des alumines est bien plus complexe. La compréhension des propriétés mécaniques nécessite la connaissance plus fine de la microstructure. Toutes ces études nous montrent que les propriétés texturales et mécaniques des supports sont donc principalement gouvernées par la nature des agrégats et leurs interactions. Une modification de ces paramètres devrait engendrer une altération ou une amélioration des performances du catalyseur.

1.3. Leviers de contrôle des propriétés texturales des supports

La préparation de support catalytique en alumine est une succession de plusieurs étapes unitaires. Les paramètres de chacune de ces étapes peuvent être ajustés et permettent de contrôler les propriétés texturales et mécaniques du support. La figure 1. 15 présente les étapes de préparation avec les leviers de contrôle de la texture associés. Ainsi, de très nombreux paramètres clés peuvent influencer sur les propriétés du support. Dans la suite, nous ne détaillerons que quelques voies de préparation permettant l'ajustement des propriétés texturales.

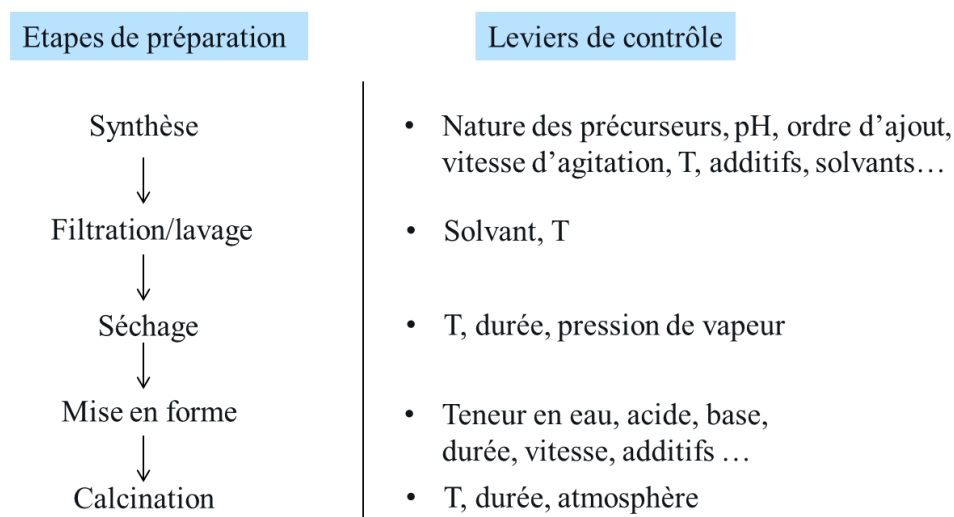


Figure 1. 15 : Etapes de préparation des supports catalytiques et leurs paramètres ajustables respectifs

1.3.1. Voies classiques

- *pH, température et mûrissement à la synthèse*

Le pH et la température gouvernent l'hydroxylation des complexes métalliques conduisant à la formation du solide. En fonction des conditions de synthèse, la précipitation de l'aluminium conduit à l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous forme de bayerite ou gibbsite, ou à la boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$. Le domaine d'obtention de la boehmite dépend de la température de synthèse et du pH. A température ambiante, l'obtention de la boehmite est restreinte au pH entre environ 6 et 9, et s'étend sur toute la gamme de pH à partir de 60°C (figure 1. 16).

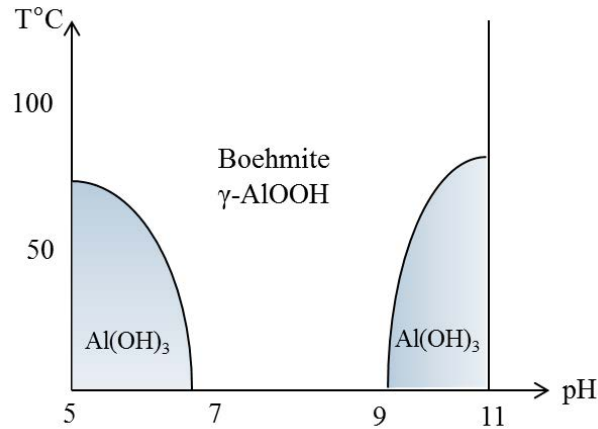


Figure 1. 16 : Schéma du diagramme de phase d'obtention de la boehmite en fonction du pH et de la température [14, 16]

La morphologie des cristallites sont essentiellement contrôlées lors de la synthèse. Panias et al. [53] ont étudié l'impact de paramètres de synthèse comme le pH, la température, la durée du mûrissement sur la morphologie finale de l'alumine. L'augmentation de ces paramètres favorise l'obtention de grandes cristallites (figure 1. 17). A pH faible ($\text{pH} < 7$), la formation de particules fibrillaires est privilégiée, alors qu'à des $\text{pH} > 10$, les particules sont préférentiellement plaquettaires [22, 54]. Il a été montré qu'il existe une corrélation entre la taille des cristallites et les propriétés texturales et qu'ainsi des cristallites de grandes dimensions permettent d'atteindre des diamètres poreux plus importants [34]. Des volumes poreux variant de 0,16 ml/g à 0,34 ml/g sont obtenus pour des pH de 5,9 à 8,3 par exemple [7].

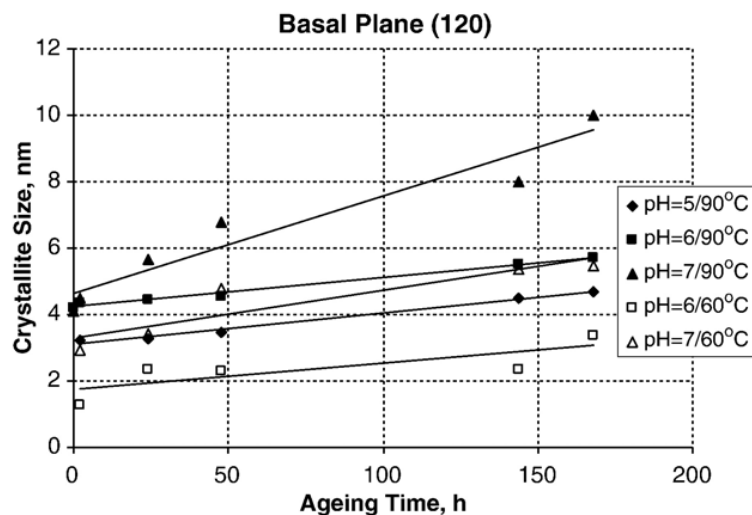


Figure 1. 17 : Effet de la température, du pH et de la durée de mûrissement sur la taille des cristallites du plan (120) (tiré de Panias [53])

- *Précurseurs d'aluminium à la synthèse*

Très récemment, une étude décrit une méthode permettant la variation du diamètre de pores de 4 à 18 nm, le volume poreux de 0,4 ml/g à 1,7 ml/g et la surface spécifique de 210 à 320 m²/g, en faisant varier la source d'aluminium [55] et la teneur en eau lors de l'hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium [56]. Des particules uniformément empilées, comportant de petits pores sont obtenues avec l'utilisation de sels d'aluminium inorganiques (nitrate et chlorure d'aluminium). Alors que des particules empilées plus aléatoirement et de plus fortes porosités sont synthétisées avec des alcoxydes d'aluminium (aluminium iso-propoxide, aluminium sec-butoxide). Le ratio entre le précurseur d'aluminium et l'eau d'une part et l'alcool résultant de la réaction d'autre part sont les deux paramètres clés qui gouvernent la morphologie des particules. Le ratio d'eau détermine le taux d'hydrolyse alors que l'alcool en s'adsorbant sur la surface limite la polymérisation en deux dimensions.

- *Autoclavage (post-synthèse)*

Après la synthèse, un traitement hydrothermal (ou autoclavage) peut être envisagé et consiste à contrôler la croissance des cristallites sous pression et à haute température. Les particules sont dispersées dans de l'eau acide ou basique et grossissent par mûrissement d'Ostwald. Ce mécanisme prévoit la disparition des petites particules au profit des plus grosses. Il en résulte en général une perte de surface spécifique importante. Ce procédé permet la modification de la taille et de la forme (principalement fibrillaire, plaquettaire...) des particules de boehmite [57, 58]. Mathieu et al. [57] regroupent l'ensemble des travaux menés sur la synthèse de la boehmite sous conditions hydrothermales et de pH, ainsi que les morphologies, tailles, surfaces spécifiques correspondantes.

- *Additifs de synthèse*

La synthèse en présence de surfactants (anionique, cationique, non-ionique) ou de porogènes est une méthode permettant l'obtention de matériau à porosité bien contrôlée [59]. Un des agents le plus utilisé est le poly(ethylene oxide) (PEO). Ce surfactant agit comme un agent induisant la forme de la cristallite. Il dirige la croissance de la boehmite en guidant l'assemblage des particules par liaison hydrogène des hydroxyles de surface. Il a été observé la formation de nanofibres de boehmite dont l'empilement aléatoire produit une forte porosité grâce au PEO [60, 61]. Les amines sont également communément utilisées comme surfactants [62, 63], tout comme les copolymères tri-bloc P123, F127 [64, 65]. Les propriétés texturales peuvent être variées de 0,18 ml/g ($D_p = 1,9$ nm, $S_{spé} = 301$ m²/g) à 0,82 ml/g ($D_p = 10,7$ nm, $S_{spé} = 493$ m²/g) en fonction du polymère employé et du ratio entre les co-solvants [65]. Cependant, bien que cette méthode soit efficace pour améliorer la texture, elle implique l'utilisation de polymères de hauts poids moléculaires, coûteux et dont l'élimination nécessite des

hautes températures de calcination. Il arrive parfois que l'oxyde ne soit pas stable face à l'élimination du surfactant. D'autres études privilégient l'utilisation de surfactants de poids moléculaires plus faibles. Chiche et al. [66] montrent que l'utilisation de polyols et poly(hydroxyl)carboxylates lors de la synthèse de la boehmite, permet la modification de la morphologie des cristallites. Ils attribuent ce phénomène aux interactions particulières entre l'agent complexant et la surface de la boehmite. Liu et al. [67] décrivent la préparation d'alumines par une voie non coûteuse, non toxique, et impliquant l'utilisation d'un acide hydro-carboxylique comme agent structurant. Il est également reporté une synthèse en présence du liquide ionique 1-butyl-3-méthyl imidazolium tétrafluoroborate permettant l'obtention d'alumine de propriétés texturales améliorées [68].

- *Mise en forme*

Les propriétés texturales peuvent également être influencées par les étapes post-synthèse, lors du lavage, séchage et mise en forme. L'agencement des particules élémentaires et donc le volume mésoporeux peuvent être modifiés en jouant sur leur état d'agrégation lors de ces étapes. La dernière étape de la fabrication du support en alumine avant les traitements thermiques consiste au malaxage et à l'extrusion de la poudre de boehmite. De l'acide (peptisation) puis une base (neutralisation) sont ajoutés lors du malaxage pour réorganiser les particules. L'étape de peptisation permet par l'ajout d'un dispersant, de charger la surface des particules. Les agrégats puis les cristallites se repoussent et s'individualisent plus ou moins en fonction de la boehmite considérée et de la quantité d'acide introduite. On comprend ainsi que la peptisation va engendrer une modification de la texture (figure 1. 18). Par ailleurs, induire une agrégation particulière, une organisation différente des particules par l'introduction d'un co-solvant ou d'un agent structurant par exemple, peut donner lieu à une modification des propriétés texturales [69]. Par exemple, favoriser une agrégation dont le rapport d'aspect (longueur/diamètre) tend vers 1 conduit à une structure plus dense [70].

Il a été montré que les propriétés texturales de l'alumine peuvent être contrôlées lors de l'étape de malaxage en fonction de la capacité de la boehmite à se peptiser [71]. Dans le cas de particules faiblement peptisables, l'empilement des particules est figé dû aux fortes interconnexions et aucune modification de la mésoporosité n'est remarquée après peptisation et neutralisation. En revanche, l'utilisation d'une boehmite plus peptisable semble permettre un meilleur contrôle de l'arrangement des particules et donc de la porosité.

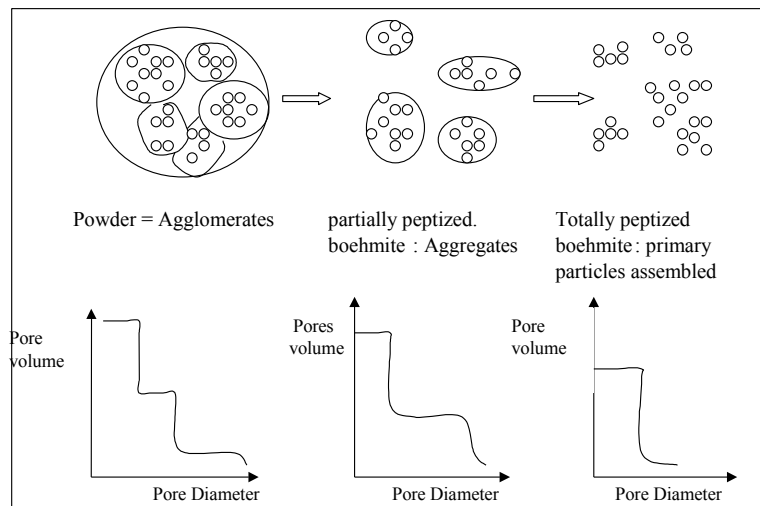


Figure 1. 18 : Volume poreux en fonction du degré de peptisation

En résumé, il existe de nombreuses méthodes permettant le contrôle des propriétés texturales des supports en alumine. Mais en général, l'augmentation du volume et diamètre poreux se fait au détriment de la surface spécifique. Il est donc nécessaire de trouver un bon compromis. La plupart des voies de préparation requièrent l'utilisation de polymères chers, de hauts poids moléculaires, parfois toxiques et dont le protocole est complexe et nécessite plusieurs étapes. Ces procédés apparaissent donc comme peu rentables et consommateurs de temps. L'utilisation d'agent structurant de plus faible poids moléculaire ne permet cependant pas de faire varier le diamètre poreux sur une large gamme de porosité (2-10 nm) [66, 67].

1.3.2. Introduction d'alcools

Une voie intéressante pour l'amélioration de la texture est l'utilisation d'alcools lors de la préparation de la boehmite. Bien que connue dans la littérature pour augmenter la porosité des matériaux, cette piste apparaît peu exploitée pour améliorer les propriétés texturales des supports catalytiques en alumine et les mécanismes qui interviennent restent encore très flous.

1.3.2.1. Propriétés texturales

Les premiers travaux qui ont mis en évidence des améliorations texturales de boehmite à l'aide d'une dispersion dans des solvants organiques sont attribués à Bruce E. Leach (Continental Oil Company) en 1974 [72]. Il est exposé une méthode permettant d'augmenter le volume poreux à partir d'une boehmite séchée [72] ou d'un slurry [73] mais également par contact de la boehmite aux vapeurs d'alcool [74]. En 1980, les travaux de Cormack et al. [69] ont montré que remplacer l'eau par un solvant de type alcool lors de la précipitation pouvait augmenter considérablement le volume poreux et la surface spécifique. A partir de ces travaux de base, la méthode a été déclinée en changeant la nature

du solvant, de l'oxyde, la méthode d'introduction des alcools (au lavage ou à la synthèse)... Le tableau 1. 2 rassemble les principaux résultats des différentes études ayant utilisées des alcools pour améliorer les propriétés texturales de l'alumine (sous forme de poudre dans ces études).

Tableau 1. 2 : Récapitulatif des études issues de la littérature portant sur l'utilisation d'alcools dans la préparation d'alumine (sous forme de poudre) pour modifier la porosité

Auteurs	Etape d'ajout du solvant	Solvants	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (ml/g)	Diamètre des pores (nm)	Nature cristallographique du matériau final
Continental Oil Company (1974) [72-74]	lavage	éthanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, butanol tertiaire	260-400	1-2,75*	0-1000	alumine gamma
Cormack (1980) [69]	synthèse	eau éthanol propan-1-ol butan-1-ol hepan-1-ol propan-2-ol butan-2-ol 2-methyl-propan-2-ol 2-methyl-butan-2-ol	20* 51* 135* 36* 12* 175* 70* 157* 31*	0,20* 0,24* 0,65* 0,27* 0,20* 0,93* 1,25* 1,03* 1,58*	3,75-750*	boehmite
White (1989) [75]	synthèse	acétone méthanol éthanol propan-1-ol butan-1-ol	230 239 221 228 261	0,26* 0,26* 0,29* 0,29* 0,16*	3,6-100*	alumine gamma
	lavage	eau acétone éthanol propan-1-ol 25% propanol/eau 50% propanol/eau propanol puis eau butan-1-ol	283 302 353 375 254 265 258 242	0,36* 1,2* 1,2* 1,46* 0,29* 0,36* 0,36* 0,30*	3,6-500*	
Nair (1998) [76]	lavage	eau eau acidifiée éthanol	243 263 250	0,45 0,33 0,82	2,9 2,1 5,2	alumine gamma
Nair (2000) [77]	lavage	eau	Al ₂ O ₃	51	0,14	Alumine alpha (1000°C)
			La ₂ O ₃ .13Al ₂ O ₃	53	0,26	
		éthanol	Al ₂ O ₃	60	0,14	
			La ₂ O ₃ .13Al ₂ O ₃	105	0,69	
Caï (2006) [78, 79]	lavage	Eau	162	0,41	9,7	Alumine gamma fibrillaire (100x5 nm)
		éthanol	222	1,53	27,5	
		Butan-1-ol	396	2,45	24,8	

Auteurs (suite)	Etape d'ajout du solvant	Solvants		Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (ml/g)	Diamètre des pores (nm)	Nature cristallographique du matériau final
Beruto (2008) [80]	lavage	Eau	Non vieilli	400	0,36	4,2	Alumine gamma
			Vieilli	367	0,35	4,1	
		éthanol	Non veilli	502	1,18	9,8	
			vieilli	466	0,75	7,5	
Rashidi (2010) [81]	synthèse	éthanol+ HCl		411	0,41	3,71	Alumine gamma
		éthanol		410	1,16	7,05	
		Propanol		404	1,27	7,14	
		Butanol		432	1,65	9,0	
Khaleel (2010) [82]	synthèse	2-propanol		385	2,03	23,7	Alumine gamma
		1-butanol		495	1,46	11,1	
		2-butanol		345	1,86	21,6	
		tert-butanol		406	1,9	20,7	
		toluène		243	1,37	27,5	
Revel (2007) [83]	synthèse et lavage	Eau/eau		320	0,77*	11,3*	Alumine gamma
		Eau/éthanol		337	0,62*	11,5*	
	lavage	Eau/éthanol		309	0,9*	14,5*	
	Synthèse	éthanol/eau		310	0,70*	9,5*	
Boualleg (2011) [84]	synthèse	Eau		331	0,85*	9,35*	Alumine gamma
		10% éthanol/eau		332	0,86*	8,25*	
		25% éthanol/eau		416	1,18*	8,05*	
		50% EtOH/eau		339	0,74*	5,60*	
		10% tert-butanol/eau		332	0,86*	8,25*	
		25% tert-butanol/eau		405	1,12*	9,05*	
		50% tert-butanol/eau		361	0,84*	9,80*	
		10% butanol/eau		337	0,76*	5,85*	
		25% butanol/eau		336	0,82*	7,60*	
		50% butanol/eau		337	0,76*	8,75*	
	lavage	Eau		331	0,85*	9,35*	
		éthanol		364	0,93*	7,85*	
		Tert-butanol		400	1,09*	10,10*	
		Butanol		352	1,05*	8,35*	
	synthèse et lavage	Eau		331	0,85*	9,35*	
		10% éthanol/eau		328	0,83*	7,60*	
		25% éthanol/eau		411	1,14*	7,35*	
		50% éthanol/eau		404	1,10*	6,50*	
		10% tert-butanol/eau		359	1,01*	13,0*	
		25% tert-butanol/eau		405	1,12*	12,6*	
		50% tert-butanol/eau		408	1,06*	6,8*	
		10% butanol/eau		396	1,04*	8,45*	
		25% butanol/eau		396	1,12*	7,60*	
		50% butanol/eau		391	1,02*	6,10*	
Huang (2013) [85]	lavage	Ethanol		260	0,89	7,2	Alumine gamma
		iso-propanol		213	1,43	23,5	
		sec-butanol		185	1,18	32,7	
		n-hexanol		208	0,85	6,1-37,0	

* mesures effectuées par porosimétrie au mercure (les autres mesures sont réalisées en physisorption à l'azote)

L'augmentation du volume et diamètre poreux par l'utilisation d'un alcool est une technique connue depuis de nombreuses années. Toutes ces études montrent que la texture varie de façon très importante en fonction de la nature du solvant, l'étape d'ajout du solvant et d'une étude à l'autre (boehmite de départ et mode de synthèse). Globalement, Cormack [69] (à l'exception du heptan-1-ol), Cai [78, 79], Rashidi [81], Boualleg [84] s'accordent à dire que l'utilisation d'alcools de plus en plus volumineux s'accompagne d'une augmentation de la porosité. Cependant, White [75] met en évidence que l'utilisation du butan-1-ol n'améliore en rien la porosité contrairement à l'éthanol ou le propan-1-ol. De même, Huang [75, 85] en utilisant le n-hexanol observe la même texture qu'avec l'éthanol de plus faible encombrement stérique. De plus, d'une étude à l'autre, l'utilisation du même alcool ne conduit pas aux mêmes textures. Quant à la surface spécifique, les résultats sont très différents et même contradictoires en fonction des études. Alors que Cai [78, 79], Beruto [80], Khaleel [82], Boualleg [84] observent une augmentation de la surface spécifique avec l'utilisation d'alcool de plus en plus volumineux, Rashidi [81] et Revel [83] ne montrent quasiment aucune variation de la surface spécifique. Et enfin, Huang [85] mesure une surface spécifique qui diminue.

Ainsi, il semble que plusieurs facteurs jouent un rôle sur la texture mais aucun résultat obtenu dans ces études ne semble totalement concorder. Afin de rationaliser le rôle de l'alcool lors de la préparation du précurseur de l'alumine, ou d'autres oxydes, les mécanismes en jeu doivent être élucidés. Malheureusement, ils ne sont que très peu étudiés et restent à l'état d'hypothèse.

1.3.2.2. Mécanismes proposés

Cormack et al. [69] attribuent ce phénomène au déplacement de l'eau par l'alcool à l'interface solide/liquide induisant une réduction de la solubilité de l'hydroxyde, ce qui conduirait à une diminution de la vitesse de mûrissement d'Ostwald et donc à la formation de cristallites plus petites. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la surface spécifique. En 1989, White et al. [75] expliquent que l'augmentation du volume mésoporeux et de la surface spécifique est le résultat du remplacement de l'eau par l'alcool qui aurait pour conséquence de réduire la tension de surface et donc limiter l'écroulement de la structure lors du séchage et de la calcination. Bien qu'un grand nombre d'auteurs décrivent l'augmentation du volume poreux comme étant purement due aux tensions de surface [75, 77], d'autres approches se développent [86-89] mettant en avant le rôle d'inhibiteur de polycondensation interparticulaire de l'alcool. Il a été démontré par des mesures infrarouges que des groupements éthoxyles se forment à la surface de l'hydroxyde de zircon Zr(OH)₄ *via* des liaisons hydrogène lors d'un lavage à l'éthanol [86, 90]. Ainsi, ces groupes éthoxyles joueraient le rôle d'espaceur et limiteraient la polycondensation interparticulaire (formation de pont Zr-O-Zr) responsable de la destruction de la porosité et la formation d'agrégats denses (figure 1. 19).

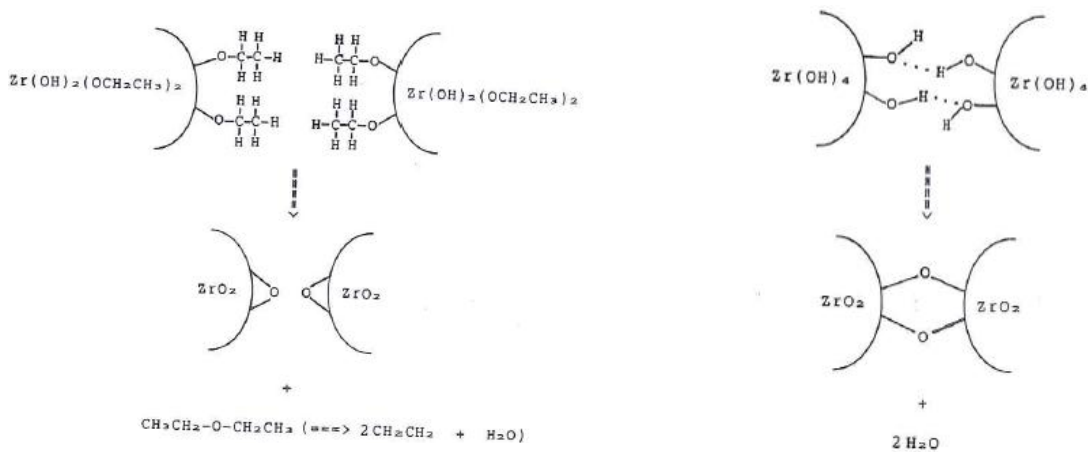


Figure 1. 19 : Limitation de la polycondensation en surface de la zircone en présence d'éthanol (gauche) et polycondensation des hydroxyles de surface de la zircone en présence d'eau (droite)
(tiré de Kaliszewski [86])

Llewellyn et al. [91] expliquent plus précisément le rôle de l'alcool dans la formation d'agrégats moins denses de zircone dopée yttrium. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de ce phénomène : l'alcool peut limiter la formation de liaison entre deux groupes hydroxyles en se physisorbant à un hydroxyle de surface par liaisons hydrogène (figure 1. 20 a) ; une autre explication serait la substitution des groupes hydroxyles par des éthoxy chimisorbés (dans le cas d'un lavage à l'éthanol) (Figure 1. 20 b). Le deuxième mécanisme, également décrit par Heuer et al. [86] est privilégié et confirmé expérimentalement par analyses thermiques [91].

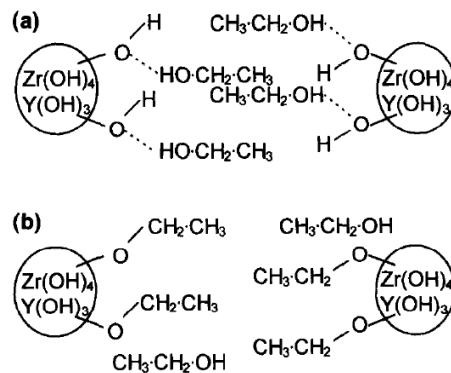


Figure 1. 20 : Mécanismes suivant Llewellyn et al. : physisorption de l'éthanol par liaisons hydrogène sur une zircone yttrée (a) et substitution des hydroxyles de surface par des éthoxy chimisorbés (b) [91]

Les mécanismes communément admis sont expliqués comme étant un mélange d'effet de tension de surface, de polycondensation et une combinaison des deux (une forte tension de surface va permettre de rapprocher des particules et favoriser la polycondensation) [76, 92].

L'influence de l'ajout d'alcool sur la morphologie n'a été que très peu explorée. Ce n'est que dans des travaux récents qu'il est envisagé que l'alcool puisse promouvoir une morphologie particulière [78, 79]. Le cristal de boehmite est constitué d'octaèdres disposés en double chaînes reliées par des liaisons hydrogène. Il est proposé que les alcools puissent s'intercaler entre les feuillets et que les groupements éthoxyles s'adsorbent à la surface des cristallites *via* les liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène entre les éthoxyles et la surface permettent de réduire l'énergie libre des cristallites suivant la plus faible dimension. Les cristallites peuvent alors s'assembler les unes aux autres parallèlement à la surface et former ainsi des fibres. L'enchevêtrement de ces fibres induit un volume poreux important. Cai et al. [79] ont mis en évidence ce résultat en effectuant notamment une distillation azéotrope d'un mélange butanol-eau ou à partir d'éthanol en présence d'une boehmite précipitée par H_2O_2 (figure 1. 21). Les travaux de Rashidi et al. [81] semblent être en accord pour attribuer à l'alcool le rôle d'orienter la structure de la boehmite lors de la synthèse.

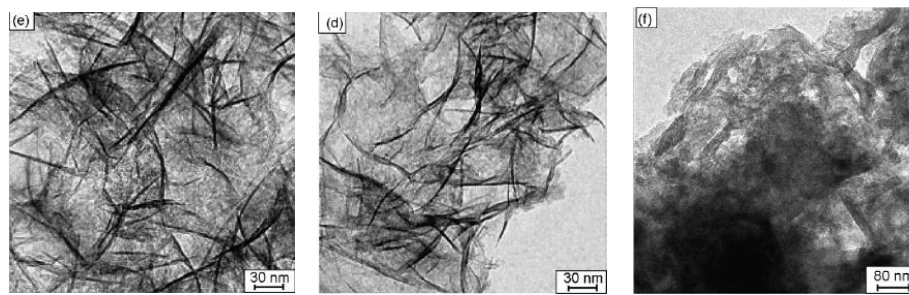


Figure 1. 21 : Images TEM montrant à gauche, de l'alumine lavée à l'éthanol, au milieu, au butanol avec distillation azéotrope, à droite, lavée classiquement à l'eau. Les boehmites lavées avec les alcools sont plus fibrillaires [79].

Huang [85] montre par des analyses thermogravimétriques que la perte de poids des échantillons traités avec des alcools est supérieure à la valeur théorique correspondant à la déshydratation classique (15%). Ceci démontre qu'une quantité significative d'alcools (26,5% d'éthanol, 23,9% d'isopropanol, 23,3% de sec-butanol, 16,1% de n-hexanol) s'est adsorbée sur la surface et se désorbe à plus haute température. Ils soulignent également que la quantité d'alcool adsorbée diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle de l'alcool augmente, et l'attribuent à la tendance décroissante de formation de liaisons hydrogène sur la surface des cristaux de boehmite des alcools plus longs. La figure 1. 22 schématise, selon Huang, les interactions entre les alcools et la surface de la boehmite jusqu'à la calcination. Les molécules d'alcools en s'adsorbant sur la surface *via* les liaisons hydrogène, séparent les cristallites et modifient leur mobilité. Les liaisons hydrogène entre les groupements OH et la surface de la boehmite favoriseraient l'agencement des cristallites en deux dimensions. A l'évaporation, les alcools de longues chaînes carbonées agissent comme surfactant en laissant plus d'espace entre les particules. Les molécules d'éthanol étant stériquement moins encombrantes, ce phénomène est moins prononcé. Les particules s'agregent donc plus densément.

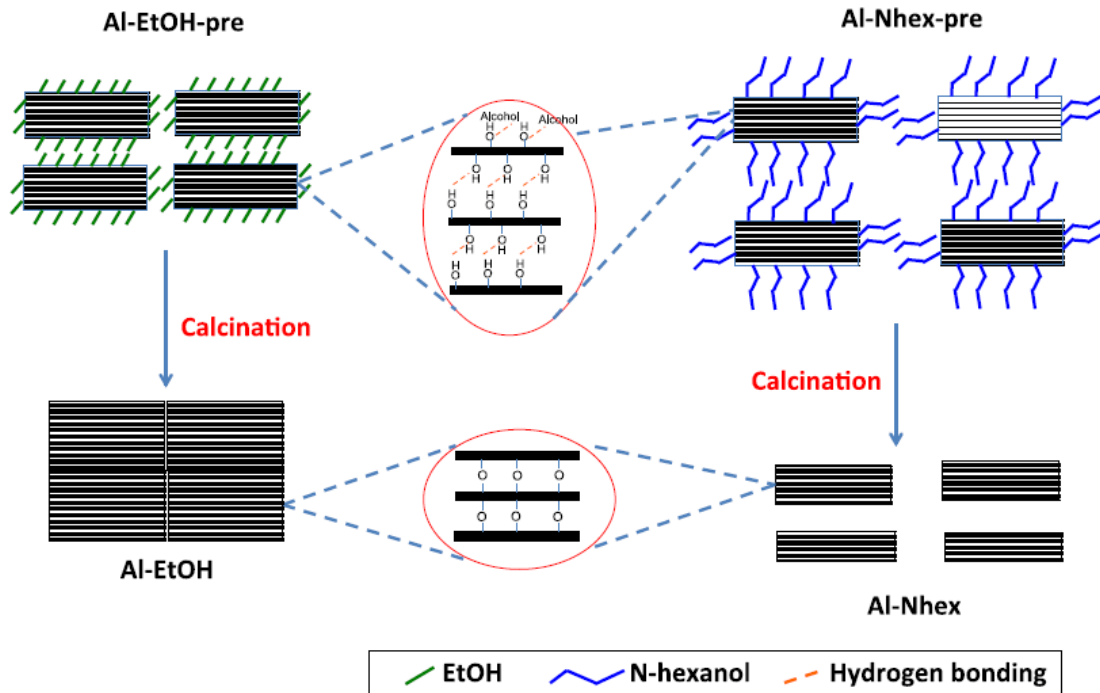


Figure 1. 22 : Illustration des mécanismes possibles intervenant lors de la calcination de boehmite traitée avec des alcools (tiré de Huang [85])

Khaleel [82] introduit les alcools dès la synthèse, avec les précurseurs d'aluminium. Classiquement, l'utilisation d'un acide lors de la synthèse par voie sol-gel facilite la réaction d'hydrolyse et ralentie la condensation. Le réseau polymérique formé est faiblement ramifié. A l'évaporation, le réseau s'écroule conduisant à une faible porosité. En présence d'alcool, un gel colloïdal se forme et précipite pendant le séchage. Si le précurseur est très soluble dans le solvant, il en résulte une faible porosité. Au contraire, un solvant dissolvant faiblement les précurseurs forme un réseau emprisonnant ces précurseurs qui, à la calcination, se décomposent et forment une forte porosité (figure 1. 23).

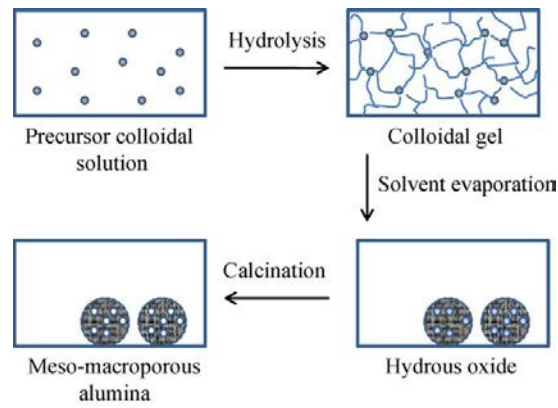


Figure 1. 23 : Représentation schématique d'un mécanisme de formation de la porosité de l'alumine avec l'utilisation d'alcool proposée par Khaleel [82].

Dans une étude originale reliant le comportement rhéologique des dispersions à la texture des xérogels de boehmite dispersée dans l'eau ou dans l'alcool, l'augmentation de porosité avec l'utilisation d'un alcool est reliée à un changement de microstructure [80]. La microstructure est constituée de deux niveaux : les cristallites sont arrangées entre elles et constituent le premier bloc élémentaire. L'empilement de ces blocs forme une sur-structure ou agrégat. Les tailles de ces deux structures varient en fonction du solvant utilisé. Dans l'éthanol, les cristallites forment un réseau plus ouvert et connecté en dispersion (figure 1. 24). Grâce à une évaporation très douce, cette microstructure est conservée et permet d'atteindre des meilleures porosités qu'avec l'eau.

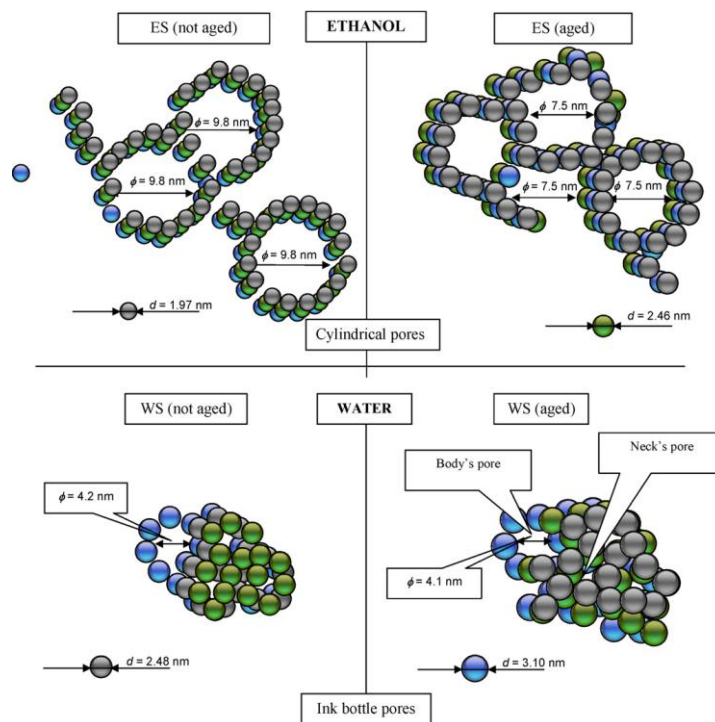


Figure 1. 24 : Représentation schématique de la formation de la porosité dans l'eau et dans l'éthanol [80]

L'augmentation de la porosité grâce à des alcools est expliquée par divers mécanismes. De manière synthétique, on retiendra que ces mécanismes font référence à :

- La diminution de la tension de surface avec l'alcool qui limite l'écroulement de la structure poreuse lors du séchage et de la calcination [75-77, 86, 90, 92].
- L'adsorption de l'alcool sur la boehmite *via* les hydroxyles de surface, limitant la polycondensation entre particules et jouant le rôle de surfactant [76, 85-89, 91, 92] [86, 90].
- L'assemblage des particules suivant une orientation en deux dimensions (fibre) promu par l'alcool [78, 79, 81].
- La diminution de la solubilité des précurseurs d'aluminium dans les alcools, les piégeant dans le réseau et formant la porosité en se décomposant à la calcination [82].
- La modification de la microstructure vers un réseau plus ouvert et connecté en dispersion alcoolique, et la conservation de cette structure après calcination [80].

Tous ces mécanismes sont décrits séparément mais peuvent intervenir en même temps. Dans la suite de l'étude, nous chercherons donc à rationaliser et à décorrélérer certains de ces phénomènes.

1.3.2.3. Propriétés mécaniques

Très peu d'études traitent des propriétés mécaniques des matériaux obtenues par utilisation de solvants organiques. Seuls Kwon et Messing [44] tentent d'expliquer les différences de résistances mécaniques entre des agglomérats dispersés dans l'eau et dans l'éthanol qu'ils attribuent à une différence de solubilité de la boehmite dans ces solvants. La précipitation des sels dissous aux contacts interparticulaires est supposée à l'origine du mécanisme de liaison. La résistance mécanique (caractérisée par analyse thermomécanique) de l'agglomérat dispersé dans l'eau (22,9 MPa) est trois fois plus importante que celui dispersé dans l'éthanol (6,3 MPa). Il apparaît que l'éthanol améliore la déformabilité de l'agglomérat séché par rapport à l'utilisation de l'eau. Cette différence ne peut être expliquée uniquement par la faible différence de porosité mais par les liaisons chimiques entre particules. Kwon [44] montre que l'interaction des solvants organiques avec la surface et les différences de tension de surface des solvants ne sont pas responsables des propriétés mécaniques. Il suggère que la stabilité colloïdale et la solubilité de la boehmite dans le solvant jouent le rôle principal. La concentration d'ions Al^{3+} dissouts dans l'eau à $\text{pH} = 4$ (0,018 mol/l) est largement supérieure à celle dans l'éthanol ($2,5 \times 10^{-5}$ mol/l). Lors du séchage, les sels précipitent préférentiellement aux contacts entre particules et forment un « cou » renforçant les liaisons interparticulaires. La figure 1. 25 schématise l'agglomération des particules dispersées dans l'eau et dans l'éthanol après séchage. Après

dispersion dans l'eau (A), les agglomérats ont une structure uniforme et une forte cohésion. Dans l'éthanol (B), l'agglomérat est constitué d'unités d'environ $0,4\ \mu\text{m}$. L'assemblage de ces unités forme un agglomérat lâche faiblement lié. L'auteur suggère que des liaisons hydrogène entre particules contribueraient à la cohésion entre les unités élémentaires (à l'intérieur de l'agglomérat de $0,4\ \mu\text{m}$).

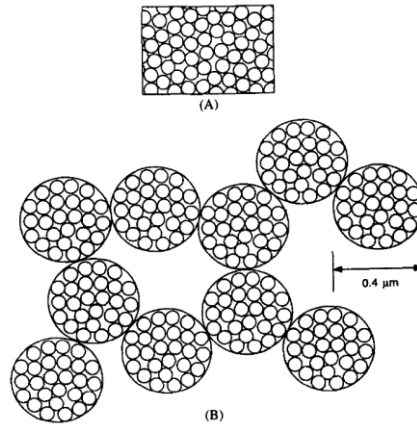


Figure 1. 25 : Structure schématique d'agglomérats dispersés dans l'eau (A) et dans l'éthanol (B) [44]

1.4. Interaction des particules d'oxyde en dispersion

L'étude de l'interaction entre les molécules de solvant et la surface des cristaux de boehmite passe par la mise en suspension de ces derniers. La présence d'un solvant de nature différente peut engendrer une altération de l'interface et donc de la stabilité colloïdale. Nous nous attacherons donc à décrire, dans un premier temps, les forces qui agissent sur deux particules en interaction. Dans un second temps, nous chercherons à décrire l'interface entre un oxyde et un solvant. Et enfin, à la lumière de ces informations, nous tenterons de comprendre comment se structurent les particules d'oxyde en suspension aqueuse et non-aqueuse.

1.4.1. Stabilité des dispersions : théorie DLVO

La théorie DLVO (Dejarguin, Landau, Verwey, Overbeek) décrit la stabilité des dispersions vis-à-vis de l'agrégation et de la floculation en établissant le bilan des forces qui agissent entre les particules. Ces forces sont de deux types: attractives ou répulsives.

Les forces de Van der Waals attractives sont toujours présentes et résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. En considérant deux sphères identiques de rayon a dont les surfaces sont distantes de D , l'énergie potentielle d'interaction attractive s'écrit :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left(\frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \right) \quad \text{Equation 1. 5}$$

avec $R = D + 2a$. A est la constante d'Hamaker pour le système et dépend des constantes d'Hamaker des particules et du milieu de dispersion. Pour des objets en interaction dans le vide, $A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ où ρ_1 et ρ_2 sont les nombres d'atomes par unité de volume dans les deux objets, et C est le coefficient de l'interaction potentielle de paires d'atomes. La constante de Hamaker prend une forme bien plus complexe en milieu liquide et dépend de la constante diélectrique (contribution statique) et de l'indice de réfraction (contribution dispersive) des deux phases (particule et liquide) [93]. Ces forces dépendent donc de la nature du matériau, du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance interparticulaire.

Les forces électrostatiques sont de types répulsifs. Elles interviennent lorsque deux particules chargées se rapprochent. Alors les deux couches diffuses s'interpénètrent et se repoussent. Il est très complexe de décrire les potentiels d'interaction mis en jeu. Une expression approchée couramment utilisée pour les potentiels faibles est :

$$V_R = 2 \pi \varepsilon a \psi_d^2 \exp(-\kappa D) \quad \text{Equation 1. 6}$$

avec ψ_d le potentiel de la couche de Stern (cf 1.4.2.2), ε la constante diélectrique, a le rayon des sphères en interaction, D la distance d'approche, κ^{-1} la longueur de Debye. Cette longueur est la longueur d'écrantage et s'exprime par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_b T}{\sum_i q_i^2 C_i}} \quad \text{Equation 1. 7}$$

Où C_i est la concentration des ions de charges q_i . Par exemple, pour une force ionique de 10^{-2} mol/L dans l'eau, la longueur de Debye est d'environ 3 nm. Elle varie proportionnellement à la constante diélectrique.

L'énergie totale d'interaction V_t est la somme des énergies $V_t = V_A + V_R$ (figure 1. 26).

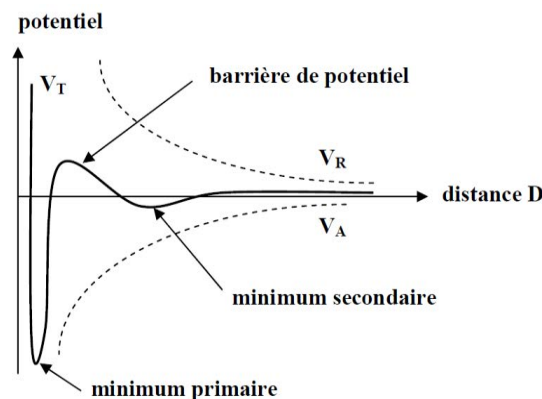


Figure 1. 26 : Représentation des potentiels en fonction de la distance interparticulaire

Sur la figure 1. 26, la somme des potentiels répulsifs et attractifs fait apparaître un maximum et deux minima qui vont évoluer en fonction des conditions de dispersion. D'après les équations exposées plus haut, le pH, la force ionique, la constante diélectrique ont un effet sur les potentiels répulsif et attractif. Ces facteurs vont influencer sur la hauteur de la barrière de potentiel, et vont déterminer l'état de stabilité du système. Ainsi, il vient que :

- plus la concentration et la charge de l'électrolyte augmentent, plus la longueur de Debye κ^{-1} diminue et l'écrantage devient moins important. Les particules peuvent alors s'approcher plus près. V_R diminue donc, abaissant la barrière de potentiel : les particules peuvent flocculer.
- plus le potentiel (ψ_D) et donc la charge de surface augmente plus V_R augmente, V_A restant inchangé. La barrière de potentiel augmente.
- une constante diélectrique (ϵ) plus faible (comme dans le cas d'un alcool) abaisse V_R et donc la barrière de potentiel.

L'élimination de l'électrolyte par dialyse et/ou l'augmentation de la charge de surface élèvent la barrière d'énergie [94].

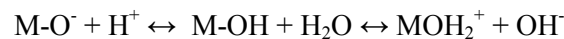
Cette partie nous montre bien que la stabilité d'une suspension colloïdale dépend de beaucoup de paramètres propres au milieu de dispersion comme la force ionique, la constante diélectrique, le pH. Ces caractéristiques ont un impact direct sur les propriétés physico-chimiques de la surface de l'oxyde.

1.4.2. Interface oxyde/solvant

Deux points clés gouvernent les propriétés physico-chimiques de la surface d'un oxyde et jouent un rôle majeur sur la stabilité de la dispersion : sa charge et sa couche d'hydratation, qui peuvent être modifiées par changement des propriétés du solvant (encombrement stérique, constante diélectrique, pH...).

1.4.2.1. Charges de surface en milieu aqueux

Les groupes hydroxyles de surface trouvent leur origine dans la tendance à satisfaire la coordinence des cations d'un oxyde formé par voie sèche. Ces groupes sont systématiquement présents lorsque l'oxyde est synthétisé en milieu aqueux. En solution aqueuse, ces groupes s'ionisent et créent la charge des particules, positive ou négative en fonction du pH, par des mécanismes de protonation/déprotonation :



La densité de charge est définie par :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \times ([M - OH_2^+] - [M - O^-]) \quad \text{Equation 1. 8}$$

Où A est l'aire totale des particules et F la constante de Faraday. Les quantités entre crochets représentent la concentration des sites chargés de surface. Le point de charge nulle (PCN) correspond au pH pour lequel la charge σ_0 s'annule. A pH > PCN, les particules sont chargées positivement et inversement, si pH < PCN, la charge est négative [94]. Le PCN de la boehmite a été calculé à 9,1 [95].

1.4.2.2. Solvation et structure de l'interface oxyde/solution

L'interface entre l'oxyde et le solvant est une zone très complexe car elle est le lieu d'échanges de matières entre ces deux phases. Plusieurs modèles existent et permettent de décrire la structure de l'interface oxyde/solution. Le modèle le plus utilisé est celui de la triple couche, qui prend en compte la force ionique. Les groupements hydroxylés ionisés sont considérés comme chimisorbés sur la surface et constitue le plan 0 de charge σ_0 (figure 1. 27). Du fait de l'apparition de ces charges en surface et de leurs fortes interactions avec l'eau, une couche d'hydratation va se structurer autour de la particule dispersée. L'eau y est physisorbée par liaison hydrogène sur une distance de quelques angströms. Cette zone intermédiaire structurée entre la particule et le solvant "liquide" est appelée couche compacte de Stern (couche structurée) et est limitée par le plan externe d'Helmoltz (OHP). Au-delà, le solvant retrouve son comportement sans être perturbé par son environnement.

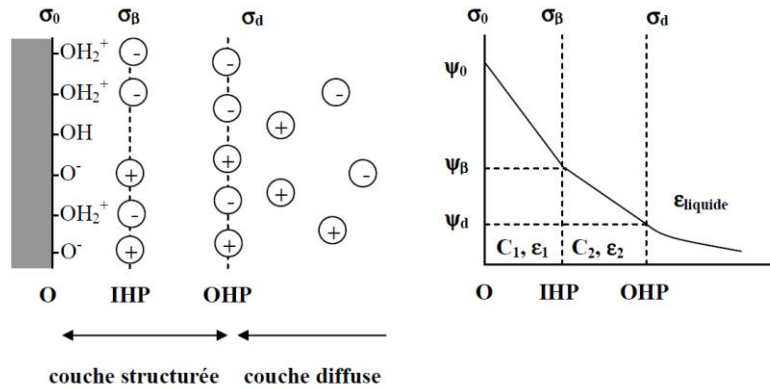


Figure 1. 27 : Représentation de l'interface oxyde/solution

La présence de charges de surface implique également une compensation de ces charges par la présence d'ions (contre-ions) dans la solution, pour conserver l'électroneutralité. Certains contre-ions développent une affinité particulière avec les groupements de surface et viennent partiellement écranter les charges de surface. On dit qu'ils sont spécifiquement adsorbés et forment des paires d'ions, ou "complexes", avec les groupes hydroxyles. Ils sont localisés sur un plan β ou plan interne de Helmholtz (IHP) de charge σ_β , à l'intérieur de la couche compacte de Stern (figure 1. 27). Sa distance à la surface est de l'ordre du rayon ionique de l'ion adsorbé.

Les contre-ions qui ne présentent pas d'interaction particulière avec la surface ne peuvent pénétrer au-delà de la couche de Stern et sont donc localisés sur le plan externe d'Helmholtz (OHP) de potentiel ψ_D (potentiel zeta) de charge σ_d . Du fait de l'attraction électrostatique et de l'agitation thermique, ils se répartissent en une couche diffuse à partir de l'OHP (figure 1. 27).

Afin de conserver l'électroneutralité, il vient : $\sigma_0 + \sigma_d + \sigma_\beta = 0$

La triple couche se comporte alors comme trois condensateurs en série et on peut associer une capacité interfaciale à chaque couche reliant le potentiel et la charge. La capacité totale C_t équivalente s'écrit :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_d} \text{ et } \frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{Equation 1. 9}$$

avec C_1 et C_2 les capacités des zones entre la surface et le plan IHP et entre le plan IHP et le plan OHP, respectivement. C_d et C_s sont les capacités de la zone diffuse et structurée respectivement.

Les capacités sont dépendantes de la constante diélectrique du milieu et de la force ionique I

$$\left(I = \frac{1}{2} \sum_i C_i q_i \right) \text{ intervenant dans la longueur de Debye } \kappa^{-1}.$$

Ainsi :

$$C_d = \frac{\varepsilon}{\kappa^{-1}} \text{ et } C_s = \frac{\varepsilon'}{d} \quad \text{Equation 1. 10}$$

avec d la distance entre la surface et le plan externe d'Helmoltz, κ^{-1} la longueur de Debye (épaisseur de la couche diffuse), ε la constante diélectrique de la couche diffuse et ε' celle de la couche de Stern [94]. Ce modèle est donc dépendant d'une inconnue : la constante diélectrique locale ε' près de la surface.

L'interface entre la face (101) de la boehmite et l'eau a été modélisée par DFT (density functional density) basée sur la dynamique moléculaire [96, 97]. Il a été mis en évidence que 60% des molécules d'eau interfaciales s'orientent vers la surface de la boehmite (donneur de proton), et 40% des molécules orientent leur proton loin de la surface (accepteur). De plus, la surface modifie l'organisation des molécules d'eau sur une épaisseur de 6Å.

1.4.2.3. Interaction à l'interface oxyde/solvant non-aqueux

L'ajout d'un solvant organique dans ou à la place d'une dispersion aqueuse à la surface d'un oxyde a pour conséquence la modification des paramètres de la double couche électrochimique, du fait notamment de l'abaissement de la constante diélectrique. Ce paramètre est le plus communément employé en science des colloïdes pour caractériser les solvants. Pour les ions présents dans le milieu, un changement de constante diélectrique aura une influence directe sur leur adsorption à la surface du solide. Ainsi les propriétés reliées à la stabilité colloïdale d'un même oxyde sont complètement différentes dans les solvants polaires (grande constante diélectrique) et non polaires (faible constante diélectrique). En comparaison avec des systèmes dispersés uniquement dans l'eau, très peu de travaux décrivent les interactions entre un oxyde et un solvant organique ou mixte (eau + composé organique).

Les solvants peuvent être classés en 3 catégories en fonction de la valeur de leur constante diélectrique :

- solvants mixtes riches en eau ($\varepsilon > 50$)
- région intermédiaire ($5 > \varepsilon > 50$)
- région de solvants non polaires ($\varepsilon < 5$)

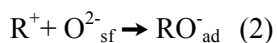
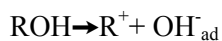
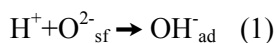
Dans la première catégorie, on peut considérer que le pH, la force ionique peuvent être mesurés classiquement comme pour de l'eau pure. Lorsque la concentration en solvant organique augmente et donc la constante diélectrique diminue, plusieurs phénomènes apparaissent. La dissociation et la solubilité de l'électrolyte sont limitées et la mesure du pH devient compliquée et non

reproductible. Bien que la concentration en ions diminue à mesure que la concentration de solvant organique augmente, il est admis qu'elle reste suffisamment importante pour former une double couche électrochimique à l'interface avec l'oxyde.

La diminution de la constante diélectrique et de la concentration en ions ont pour conséquence une diminution du potentiel de la couche électrochimique. Cependant, très peu d'études traitent de l'adsorption de molécules liquides organiques sur la surface d'un oxyde. La description de l'interface est en effet très complexe car il reste de l'eau résiduelle en surface qui ne peut être éliminée que très difficilement. Dans ces études, l'alcool influence la charge de surface de manières très différentes.

Il a été montré par des méthodes de radiotraceur, que du méthanol s'adsorbe sur de la silice en fonction du pH et de la force ionique [98]. De même, l'adsorption d'éthanol sur de la silice a également été détectée par réfractométrie. Ainsi, l'adsorption de l'alcool réduirait le nombre de molécules d'eau de surface capables de former des groupes hydroxyles responsables de la charge de surface. Le solvant pourrait également affecter la densité de charge de surface en fonction de ses propres propriétés physico-chimiques (acido-basiques) [98]. Tous les oxydes ne présentent pas les mêmes comportements. Par exemple pour l'alumine, il semblerait que le méthanol et l'heptanol ne s'adsorbent pas et que la charge de surface n'est pas sensible à l'ajout de solvant. Alors que dans une autre étude, une adsorption d'éthanol a été mesurée. Cette différence d'adsorption entre plusieurs échantillons pourrait s'expliquer en termes de différence de cristallinité et d'impuretés [99].

Plusieurs mécanismes d'adsorption peuvent être envisagés. La chimisorption de l'alcool *via* des liaisons hydrogène est considérée. L'adsorption des molécules d'alcools engendre la déhydroxylation de la surface de l'oxyde et la formation de nouveaux groupes en surface. L'alcool pourrait s'adsorber selon les deux mécanismes suivants [100]:



Il y aurait donc des groupements hydroxyles et éthoxyles à la surface de l'oxyde. Aucun mécanisme de chimisorption ne fait à ce jour l'unanimité. Mais il est tout de même clair qu'il y a compétition entre l'adsorption de l'eau et de l'alcool qui ne peut s'expliquer par une simple réaction d'échange de molécules [99].

Plus récemment, des études sur la structure de la double couche électrochimique à l'interface entre l'oxyde de titane et un solvant mixte eau/éthanol, ont permis d'avancer une autre hypothèse de mécanisme [101]. La substitution de l'eau par l'alcool pourrait changer les propriétés d'adsorption de l'oxyde, la couche de solvation, et la constante diélectrique à l'intérieur de la double couche. Une augmentation de viscosité est observée, due au déplacement du plan externe d'Helmoltz engendrant une augmentation du rayon hydrodynamique des particules.

1.4.3. Organisation des particules d'oxyde en suspension

Le changement de l'interface oxyde/liquide en fonction du solvant utilisé conduit donc à une modification de la stabilité des particules en suspension. En conséquence, les particules se structurent différemment entre elles conférant aux suspensions des nouvelles propriétés.

1.4.3.1. Notion de volume exclu

Dans une suspension colloïdale, trois types de forces non indépendantes coexistent : les forces hydrodynamiques (dues au mouvement des particules avec champs de vitesse dans le fluide), le mouvement Brownien (dû à l'agitation thermique) et les forces colloïdales (interparticulaires) notamment prises en compte par la théorie DLVO. En fonction du type d'interaction, les suspensions peuvent être classées en plusieurs catégories : sphères dures, suspensions stabilisées, suspensions agrégées [102].

Le modèle le plus couramment employé est le modèle des sphères dures monodisperses (figure 1. 28 a). Dans ce modèle, les interactions interparticulaires sont négligeables devant les forces hydrodynamiques et la diffusion Brownienne. Lorsque la fraction volumique augmente, les interactions hydrodynamiques et la probabilité de collisions entre particules deviennent plus importantes. Ainsi le mouvement Brownien d'une particule est contraint par la présence d'autres particules. A mesure que la concentration augmente, la diffusion libre des particules diminue. Ce régime est considéré comme concentré. A fraction volumique plus élevée, une transition sol-gel se produit (figure 1. 28 b). L'équation la plus utilisée pour ce régime est celle de Krieger-Dougherty montrant la divergence de viscosité en fonction de la fraction volumique [103]. Ce modèle n'est valable que dans un cas idéal, c'est-à-dire de sphères monodisperses, rigides, sans interaction. Il est évident que la polydispersité en taille, en forme, la charge de surface, les propriétés du solvant, les interactions inter-particules vont fortement influencer sur la microstructure de la dispersion et donc impacter les transitions sol-gel [104].

Dans le cas de suspensions stabilisées, on considère un système de particules sphériques en interaction. Du fait de la répulsion électrostatique (ou autre répulsion stérique), ces particules ne

peuvent s'approcher plus près qu'une certaine distance (figure 1. 28 c et d). Dans un système de particules agrégées, à faible concentration, les agrégats sont libres et la suspension est liquide (figure 1. 28 e). Après la transition sol-gel, les agrégats s'interconnectent et forment un réseau (figure 1. 28 f).

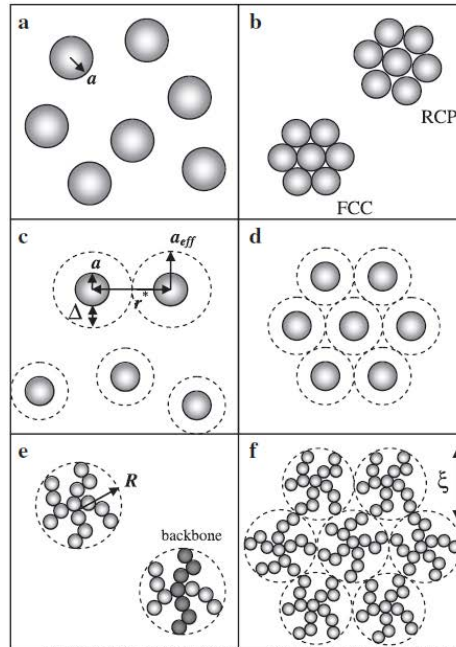


Figure 1. 28 : Représentation schématique de sphères dures isolées (a) et à l'empilement maximal (RCP) ou face centrée (FCC) (b); de particules isolées chargées (c) ou en interaction (d); d'agrégats fractals isolés (e) ou en interaction (f) [102]

Les particules, en s'agréant, vont piéger une partie du fluide, qui n'est donc plus libre. La notion de volume exclu est introduite et consiste à remplacer la fraction volumique réelle par la fraction volumique hydrodynamique (fraction volumique effective ϕ_{eff}), c'est-à-dire en prenant en compte la fraction de fluide piégée par les particules. Ce volume est dépendant de la taille des particules, de leurs charges, de leurs formes, de leurs interactions et aura un impact direct sur les propriétés rhéologiques de la suspension, notamment la transition sol-gel, le comportement à l'écoulement [105]... D'autres modèles sont proposés ailleurs pour des suspensions de sphères, cylindres, et disques [106].

1.4.3.2. Comportement macroscopique

La détermination de la transition sol-gel, des propriétés d'écoulement et des modules élastiques d'une dispersion donne des informations précieuses sur la nature des interactions et l'organisation entre particules. Couplée à des analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la rhéologie nous permet une description microscopique de l'évolution macroscopique d'une dispersion.

Dispersion colloïdale aqueuse

Mange et al. [107] ont suivi l'évolution de la viscosité (rhéologie) et de la distance interparticulaire (SAXS) en fonction de la fraction volumique de boehmite (Pural SB3 Sasol) dans l'eau à une force ionique fixe. Ils identifient une transition isotrope-nématique des particules au point de gélification. D'autre part, Islam et al. [108, 109] ont étudié l'évolution de cette transition sol-gel en fonction du pH, de la température, de la concentration de la suspension et ont montré le comportement rhéofluidifiant des suspensions de boehmite dans l'eau (diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement). Ce comportement est attribué à la destruction des agrégats sous cisaillement, dû aux faibles forces d'interactions interparticulaires (par exemple, les forces de Van der Waals). Les agrégats ou réseau formés sont cassés libérant partiellement le fluide piégé, rendant moins visqueuse la suspension car la fraction volumique réelle diminue [110].

A forte fraction volumique (après la transition sol-gel), les particules sont à l'état de pâte dont les propriétés viscoélastiques peuvent être évaluées par des essais oscillatoires à l'aide d'un rhéomètre de géométrie plan-plan. Drouin et al. [111] montrent ainsi que les pâtes présentent un caractère très élastique proche de celui d'un solide. L'augmentation de la quantité d'acide nitrique par rapport à la boehmite induit la formation d'un réseau tridimensionnel continu proche d'un gel, formé de particules nanométriques, emprisonnant du liquide dans leur porosité.

De nombreuses études rhéologiques impliquant d'autres oxydes comme les argiles ont été menées. Ses objets, généralement de morphologie anisotrope, présente des propriétés de cristaux liquides (biréfringence, transition isotrope-nématique...) [112-115].

Dispersion colloïdale non aqueuse

Beruto et al. [80] montrent l'apparition d'une contrainte seuil pour des dispersions de boehmite dans l'éthanol, qui est inexistante pour des suspensions à l'eau. Les dispersions à l'eau ont de plus un comportement rhéofluidifiant à plus faibles fractions volumiques, alors qu'il faut attendre que le cisaillement soit supérieur à la limite d'élasticité pour observer ce comportement dans le cas de la dispersion à l'éthanol. De plus, ils montrent que la thixotropie (variation réversible des propriétés d'écoulement avec le temps) est plus marquée dans le cas de l'eau que de l'éthanol. Toutes ces observations montrent que l'organisation spatiale des particules de boehmite est différente en fonction du solvant.

Pratiquement aucune autre étude ne traite des propriétés rhéologiques de dispersions de boehmite dans des solvants organiques. En revanche, on trouve plusieurs travaux examinant la mise en suspension de particules de silice dans des solvants organiques [116-119]. Nous détaillerons certaines d'entre elles qui peuvent nous donner des clés de compréhension pour nos systèmes. La silice est

hydrophile, recouverte de silanols (Si-OH) [120] en surface et est donc susceptible d'interagir avec les solvants tels que les alcools par liaisons hydrogène. Rhagavan et al. [116] montrent notamment que la dispersion de la silice dans du 1-heptanol est bien plus visqueuse et rhéofluidifiante que celle de la silice dans du 1-propanol à même concentration. La mesure des modules élastiques indique qu'un gel est formé avec le 1-heptanol. Ils distinguent ainsi deux types de solvants : les solvants formant un sol stable de silice, non agrégé, transparent, non visqueux, et les solvants favorisant la formation d'un gel organisé en réseau tridimensionnel, de forte viscosité. Pour comprendre les mécanismes d'interaction entre ces différentes catégories de solvants, trois facteurs sont considérés : les interactions électrostatiques, les forces de Van der Waals et les phénomènes de solvation. Selon cette étude, les interactions électrostatiques jouent un rôle négligeable. Quant aux forces de Van der Waals, Rhagavan conclue que pour qu'elles soient significatives, il faut qu'il y ait assez de différences entre les constantes de Hamaker du liquide et du solide. La contribution dispersive de la constante de Hamaker (dépendant de l'indice de réfraction) est le terme dominant de la constante de Hamaker totale. Or, les indices de réfraction des liquides et de la silice ne sont pas assez différents pour expliquer les différences de microstructure en dispersion. Ainsi, la formation d'un gel ou d'un sol en fonction du solvant s'expliquerait par le troisième facteur considéré : la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène avec le solide. Les liquides de forte capacité à créer des liaisons hydrogène s'adsorberaient facilement sur la surface et formeraient une couche de solvation autour de la particule la protégeant de l'agrégation (figure 1. 29 a). Au contraire, un liquide de faible affinité avec la surface favoriserait l'interaction entre deux particules et engendrerait la formation d'un gel (figure 1. 29 b). D'une manière générale, il y a compétition entre les silanols de surface de deux particules et les silanols de surface et groupe OH de l'alcool. La force relative de ces interactions (silice-liquide et silice-silice) détermine la formation d'une couche de solvation et donc la microstructure. Malheureusement, il est pour le moment difficile de quantifier la capacité d'un solvant à former des liaisons hydrogène, qui n'est décrite par aucune propriété caractéristique de celui-ci.

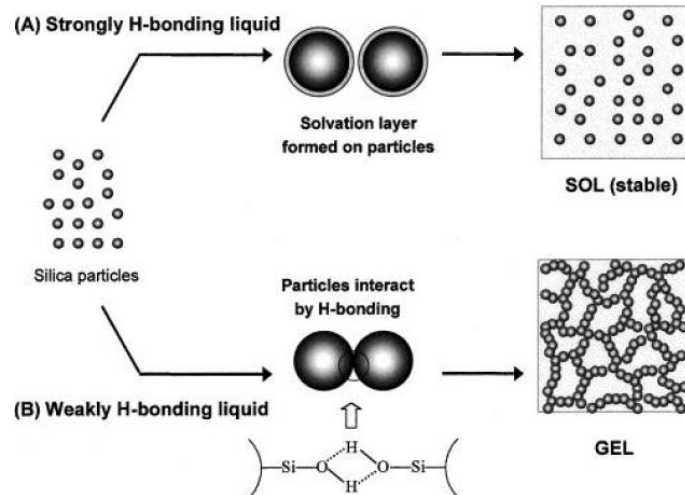


Figure 1. 29 : Représentation schématique de la dispersion de particules de silice dans un solvant de forte affinité (A) et de faible affinité (B) avec la surface [116]

1.4.3.3. Structuration des suspensions

Les gels colloïdaux résultent de l'agrégation de particules colloïdales. Comme il a été dit précédemment, ces gels montrent souvent des propriétés rhéofluidifiantes et sont thixotropes. Les techniques de diffusion de la lumière ou des neutrons ont permis d'aller plus loin dans la description de la structure de ces gels. Il a été montré que ces gels sont en fait constitués d'un réseau d'agrégats colloïdaux, ces agrégats ayant une structure fractale [121, 122]. Un agrégat fractal est un agrégat composé de particules élémentaires assemblées en structure auto-similaire sur une échelle de taille finie [123]. Les gels fractales sont le résultat de la diffusion aléatoire de particules (figure 1. 30 a), puis leur contact (figure 1. 30 b) et leur liaison (figure 1. 30 c). Leur structure est aérée. La dimension fractale d'un agrégat reflète une cinétique d'agrégation et est donc caractéristique de l'aération de la structure [124-126]. La complémentarité des techniques de diffusion et de la rhéologie permet d'aller plus loin dans la description du comportement des structures fractales [127-129].



Figure 1. 30 : Schéma de la formation d'un gel fractal à différents stades de formation [129]

1.5. Bilan du chapitre 1

L'alumine est couramment employée comme support de catalyseur en hydrotraitement. Les deux objectifs principaux de ce procédé sont d'une part d'éliminer le soufre des molécules soufrées de la charge (hydrodésulfuration) et d'autre part, d'extraire les métaux contenus en partie dans les grosses molécules de porphyrine (hydrodémétallation). Pour assurer ces deux fonctions, les supports d'alumine doivent présenter un volume et diamètre poreux importants et une surface spécifique suffisante. En plus d'une grande porosité, les supports doivent être résistants mécaniquement pour éviter la création de fines et le bouchage de l'unité.

La préparation des supports en alumine est une succession de plusieurs étapes élémentaires. Chacune de ces étapes peut influencer sur les propriétés texturales et mécaniques du matériau. La porosité de l'alumine gamma cubique est issue des espaces intra et inter-agrégats. Cette porosité est définie par la taille, la nature, la forme et l'organisation des agrégats.

Un des moyens identifié dans la littérature pour augmenter considérablement le volume poreux est la dispersion de la boehmite dans un alcool. Souvent attribué à la tension de surface lors du séchage ou à l'inhibition de la polycondensation entre particules, le rôle du solvant n'a jamais été clairement identifié et rationalisé. Les propriétés texturales du matériau final en alumine gamma sont issues en partie des interactions entre particules élémentaires de boehmite en dispersion. Ces interactions sont gouvernées par les propriétés des deux phases en présence : le solide et le liquide. Les forces électrostatiques répulsives et les force de Van der Waals attractives régissent la stabilité des particules. Un changement de milieu de dispersion a un impact conséquent sur l'équilibre de ses forces et donc sur l'interaction entre particules.

La caractérisation des particules en dispersion par rhéologie et diffusion de la lumière ou des neutrons s'avère être un moyen pertinent pour comprendre l'organisation des particules en suspension. Le mélange d'un oxyde avec un alcool semble provoquer un changement de comportement à l'écoulement de la dispersion. La variation de la couche de solvation à l'interface solide/liquide *via* les liaisons hydrogène est une hypothèse avancée mais non démontrée. De plus, aucune étude ne décrit en détail et de façon rationnelle la structuration des particules de boehmite dans de tels milieux et ne la corrèle avec la microstructure observée sur le matériau poreux final.

1.6. Objectifs de l'étude

Ce travail de thèse a pour objectif la discussion et la validation d'un concept ainsi que la compréhension plus fondamentale des mécanismes en jeu. Au regard de cette revue bibliographique, quatre axes d'étude ont été identifiés :

- Trouver les leviers qui permettent *in fine* d'influer sur les interactions pour contrôler la taille, la forme, l'organisation des agrégats et donc contrôler la porosité ;
- Caractériser l'organisation des particules en dispersion dans des milieux non-aqueux et comprendre la force motrice de cette structuration ;
- Etablir le degré de corrélation entre la structuration des particules en suspension et la microstructure du solide poreux ;
- Evaluer les propriétés d'usage des matériaux poreux comme support catalytique.

1.7. Méthodologie

Cette étude de compréhension des interactions des particules de boehmite en dispersion jusqu'à l'utilisation de ses supports comme catalyseur nous a conduit à proposer une étude pluridisciplinaire. La mise en place d'une méthodologie adaptée est primordiale car elle doit permettre de préparer des supports catalytiques de porosité contrôlée et de les caractériser dans l'état final (après calcination) comme dans les états intermédiaires (après séchage et surtout sous forme de dispersion).

Nous cherchons à préparer des supports de catalyseurs à partir de solvants organiques, notamment des alcools, dans le but de contrôler la porosité, notamment le volume et diamètre poreux. Pour comprendre les interactions entre agrégats qui conduisent à ces propriétés fonctionnelles intéressantes, nous devons caractériser les particules de boehmite dans ces divers solvants en milieu dilué et concentré. Ainsi, une approche multi-techniques a été mise en place afin de comprendre l'évolution de la microstructure à travers les étapes de préparation. La figure 1. 31 présente le schéma de notre méthodologie. La boehmite dispersée dans différents solvants est caractérisée par des techniques de rayonnement comme la diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS), diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS), par rhéologie et par rhéo-SAXS (synchrotron SOLEIL). Ces techniques nous permettent d'avancer dans la compréhension de la structuration des agrégats de boehmite dans différentes conditions de dispersion en statique et sous cisaillement. Le comportement sous cisaillement nous renseigne sur l'orientation des particules de boehmite lors de la mise en forme par malaxage et extrusion. De la modélisation moléculaire et des techniques de relaxométrie RMN du proton ont été utilisées pour comprendre les

différences d'affinités de surface entre la boehmite et les différents solvants, qui pourraient être à l'origine d'une structuration particulière. Pour établir le degré de corrélation entre les propriétés de la dispersion et les propriétés du matériau final, séché, calciné, de la diffusion des rayons X aux petits angles sur le support solide a également été entrepris. Enfin, les résultats sur le matériau poreux de cette organisation spécifique en dispersion sont caractérisés en termes de microstructure (MEB, MET, DRX) et propriétés texturales, par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure. Les propriétés mécaniques sont évaluées par test d'écrasement grain à grain et microindentation sur les matériaux mis en forme. Enfin les performances catalytiques en hydrodésulfuration (HDS) sensible à la surface spécifique et en hydrodémétallation (HDM), sensible aux limitations diffusionnelles et donc à la porosité, sont évaluées après dépôt des phases métalliques activées sur les supports.

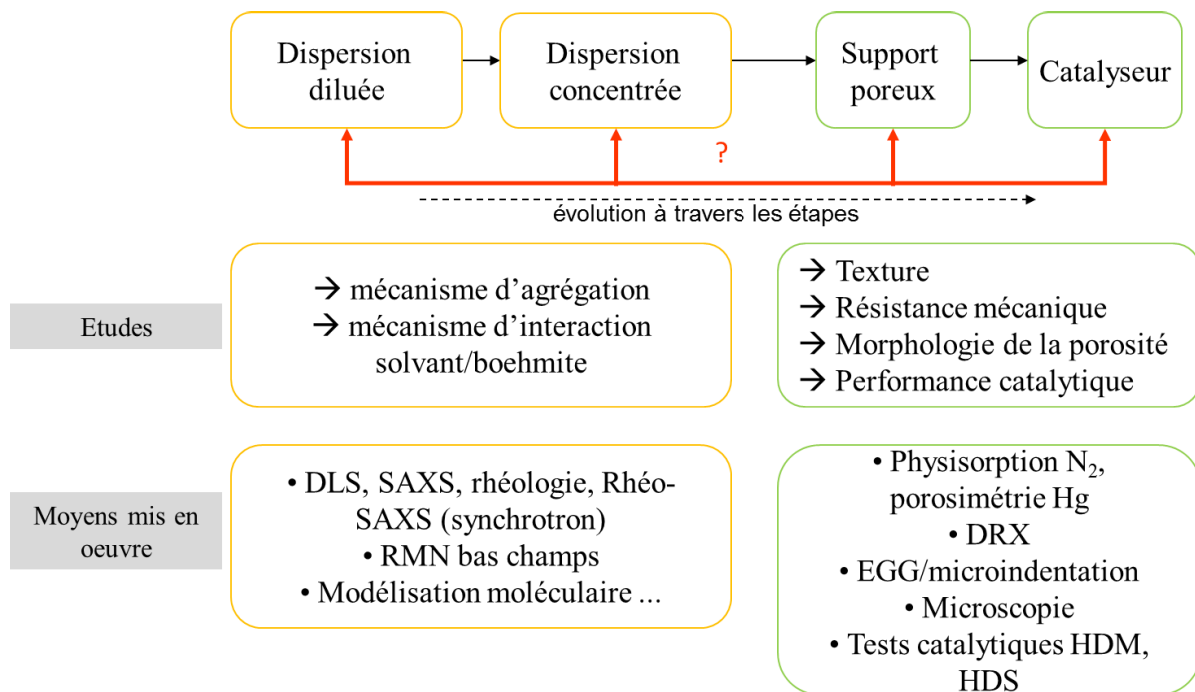


Figure 1. 31 : Schéma de la méthodologie de l'étude



Chapitre 2 : Elaboration des supports et optimisation de la porosité

Les supports de catalyseurs sont classiquement préparés suivant une succession d'étapes unitaires depuis la synthèse jusqu'à la calcination des extrudés. Cependant, cette voie de préparation ne permet pas d'étudier les particules en dispersion. Afin de réaliser ce travail de compréhension, un protocole original a été mis en place permettant de caractériser à la fois le système dispersé et le solide poreux dans différents solvants aqueux et non aqueux. Dans ce chapitre, nous nous attacherons donc à décrire la préparation de nos supports, ainsi que l'influence des propriétés de la boehmite et des solvants sur le contrôle de la porosité.

Notre démarche entraîne la mise en place de plusieurs étapes préliminaires concernant :

- *Le choix de la boehmite de référence.* La partie 2.1.1 ci-après présente une description de la boehmite choisie.
- *Le choix du protocole expérimental.* Comme il a été précisé précédemment, des modifications doivent être faites au procédé de préparation classique des supports. Un nouveau protocole de préparation a été mis au point et fait l'objet de la partie 2.1.2.
- *Le choix du système d'étude.* Une fois le protocole en place, une première exploration de plusieurs solvants et boehmites est faite pour déterminer les paramètres qui influent sur le système. Ce travail nous permet de choisir pertinemment notre système d'étude pour aborder la compréhension des phénomènes d'interaction entre particules de boehmite. Les parties 2.2 à 2.3.3 traitent de cette analyse préliminaire.

2.1. Stratégie expérimentale

2.1.1. Caractérisation de la boehmite initiale de référence

De très nombreuses boehmites existent et sont couramment étudiées à IFPEN. La morphologie, la taille, la dispersibilité, la pureté peuvent différer d'une boehmite à l'autre ce qui impactent fortement les propriétés texturales, mécaniques, catalytiques ... La boehmite qui a été choisie comme référence dans le cadre de notre étude est la Pural SB3 (Sasol). Cette boehmite a déjà fait l'objet de quelques travaux antérieurs [130]. Une description complète de ce solide est donnée ci-après.

- Synthèse

La Pural SB3 est une boehmite (AlOOH , $0,45\text{H}_2\text{O}$) synthétisée par hydrolyse d'alcoolate d'aluminium (procédé Ziegler) commercialisée par Sasol. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des boehmites très pures [131]. Les seules impuretés résiduelles sont du carbone, de la silice (SiO_2), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), et du dioxyde de titane (TiO_2), présents dans des teneurs inférieures à 0,2%.

- Morphologie

La poudre de boehmite est constituée de plusieurs entités présentes à différentes échelles (figure 1. 13). La plus petite entité est la *cristallite élémentaire*. L'assemblage de plusieurs cristallites *via* les liaisons fortes Al-O-Al de surface constitue l'*agrégat*. L'empilement de plusieurs agrégats par interaction faible constitue l'*agglomérat*. La morphologie de l'agglomérat est fixée lors du procédé de synthèse ou de mise en forme ultérieure, notamment par séchage par atomisation. Dans ce cas, l'agglomérat est une granule de plus de 50 μm . La granule ou agglomérat peut se casser en agglomérats plus petits ou en agrégats, voire en cristallites élémentaires par répulsion électrostatique, par attaque chimique ou apport d'énergie mécanique (friction, attrition...).

Ces diverses entités sont visibles à l'aide d'analyses microscopiques. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'observer la granule ou l'agglomérat alors que le microscope électronique en transmission (MET) nous permet d'identifier l'agrégat et les plus grosses cristallites élémentaires.

Les observations directes de la poudre au MEB montrent des agglomérats micrométriques de tailles très variables de 10 à 100 μm (figure 2. 1.a). L'agglomérat à fort grossissement présente une morphologie sphérique typique d'une granule mise en forme par séchage par atomisation (figure 2. 1.b). Les rugosités de surface observées sont probablement dues aux conditions de ce mode opératoire et à l'attrition lors de la manipulation de la poudre (transvasement, transport...).

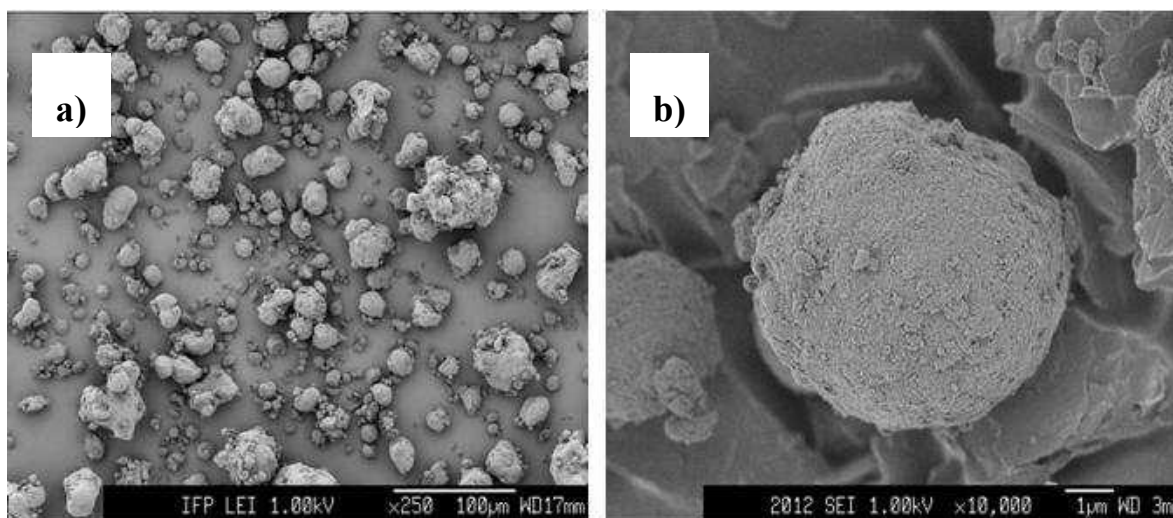


Figure 2. 1 : Clichés obtenus par MEB de la poudre Pural SB3

Les observations par MET (figure 2. 2 a) montrent un enchevêtrement d'objets élémentaires de formes plutôt allongées et de tailles nanométriques. Il ne semble pas y avoir d'orientation privilégiée. A plus fort grossissement, ces objets présentent des formes plutôt irrégulières et des bords

« déchirés ». Leur aspect général est celui d'un jeu de cartes éparpillées sur une surface plane (figure 2. 2 b).

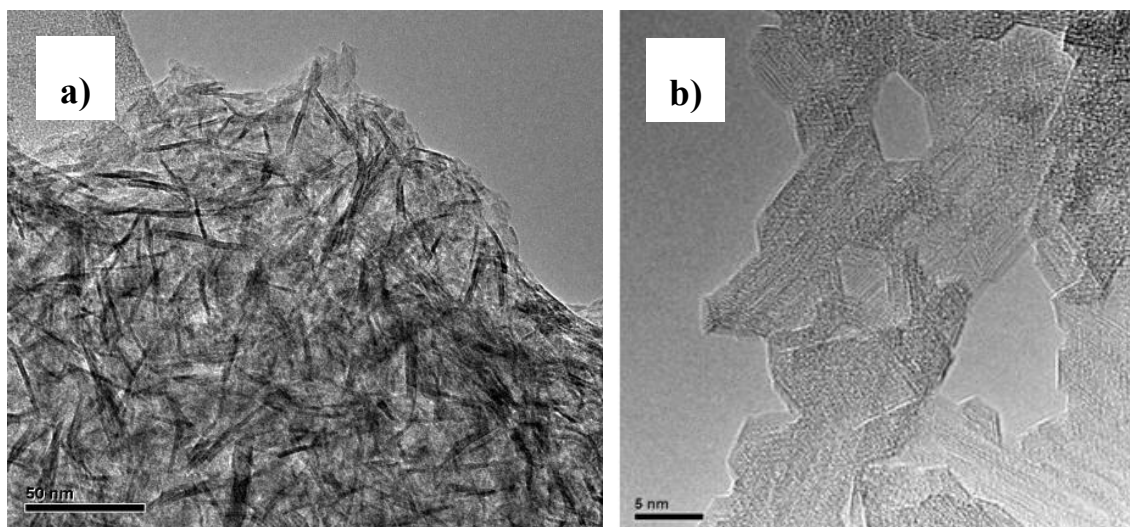


Figure 2. 2 : Clichés obtenus par MET de la poudre Pural SB3

Nous qualifierons de *plaquettes* ces objets élémentaires représentées schématiquement sur la figure 2. 3, dont les dimensions selon les trois axes cristallographiques sont pour l'axe c d'environ 10-50 nm, l'axe a de 5-20 nm et pour l'axe b de 1-3 nm. Il est cependant très difficile par MET de définir précisément la forme et la taille des cristallites individualisées car elles s'agrègent et s'enchevêtrent au cours de l'évaporation du solvant après dépôt.

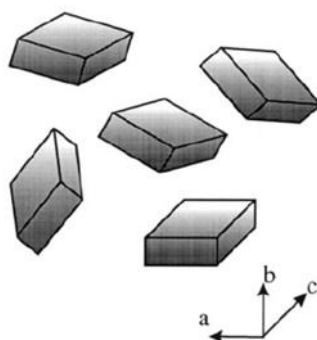


Figure 2. 3 : Représentation schématique de plaquettes de boehmite

La caractérisation de la poudre par diffraction des rayons X (figure 2. 4) nous renseigne sur les phases en présence, la taille et morphologie des plaquettes grâce à l'analyse des largeurs des pics de diffraction.

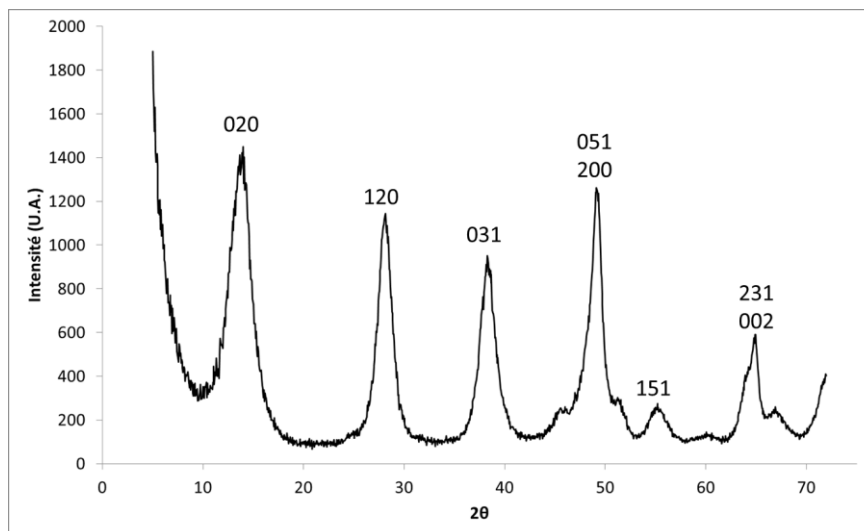


Figure 2. 4 : Diffractogramme de rayons X de la boehmite Pural SB3

La taille des domaines cohérents dans la direction cristallographique [hkl] est donnée par la formule de Scherrer :

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad \text{Equation 2. 1}$$

ε_{hkl} : la taille des cristallites mesurée perpendiculairement au plan (hkl) considéré

K : facteur de forme de la particule suivant la direction [hkl], pris arbitrairement égal à 1

λ : longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1\alpha 2}$) = 1,5418 Å

b : largeur de la raie à mi-hauteur

θ : angle de Bragg de la raie hkl

La boehmite Pural SB3 présente des pics de diffraction relativement bien définis. La formule de Scherrer permet d'estimer la taille du domaine cohérent correspondant à la réflexion (020), c'est-à-dire l'épaisseur b de la plaquette. En revanche, les réflexions (200) (axe a) et (002) (axe c), correspondant aux autres dimensions de la cristallite, se superposent aux réflexions des raies (051) et (231) et ne peuvent donc pas être calculées directement. La formule de Scherrer ne peut donc être utilisée que sur les réflexions (020) et (120) permettant d'évaluer l'épaisseur à $\varepsilon(020) = 3,1 \pm 0,5$ nm et la taille moyenne à $\varepsilon(120) = 4,7 \pm 0,5$ nm [132].

La déconvolution des pics (020) et (002) nous permet cependant d'accéder aux dimensions de la plaquette (cf Annexe B). On trouve a (200) = 10,3 nm, b (020) = 3,1 nm et c (002) = 11,5 nm. La surface spécifique calculée à partir de ces dimensions est de 323 m²/g et est très proche de celle obtenue par la méthode BET en physisorption d'azote de 336 m²/g sur la boehmite (traitement de désorption sous vide primaire à 120°C), validant ainsi cette approche.

- *Propriétés texturales*

La boehmite Pural SB3 non calcinée a été analysée par physisorption d'azote afin de déterminer sa distribution poreuse (Annexe A). L'isotherme d'adsorption (figure 2. 5 a) présente un palier de saturation aux fortes pressions relatives et une boucle d'hystérèse typique d'un isotherme de type IV selon la classification IUPAC, caractéristique des solides mésoporeux. La méthode BET appliquée à l'isotherme d'adsorption nous permet de calculer la surface spécifique. La méthode BJH appliquée à la branche de désorption, moyennant certaines hypothèses, nous donne accès à la répartition poreuse (figure 2. 5 b). Ainsi, la surface spécifique s'élève à $336 \text{ m}^2/\text{g}$, le volume poreux, issu de l'isotherme à P/P_0 maximal, à $0,43 \text{ ml/g}$ et la taille des pores (obtenu à $V_{\text{BJH}}/2$ à la désorption) de $5,4 \text{ nm}$. Le tableau 2. 1 rassemble les propriétés texturales propres à la boehmite Pural SB3.

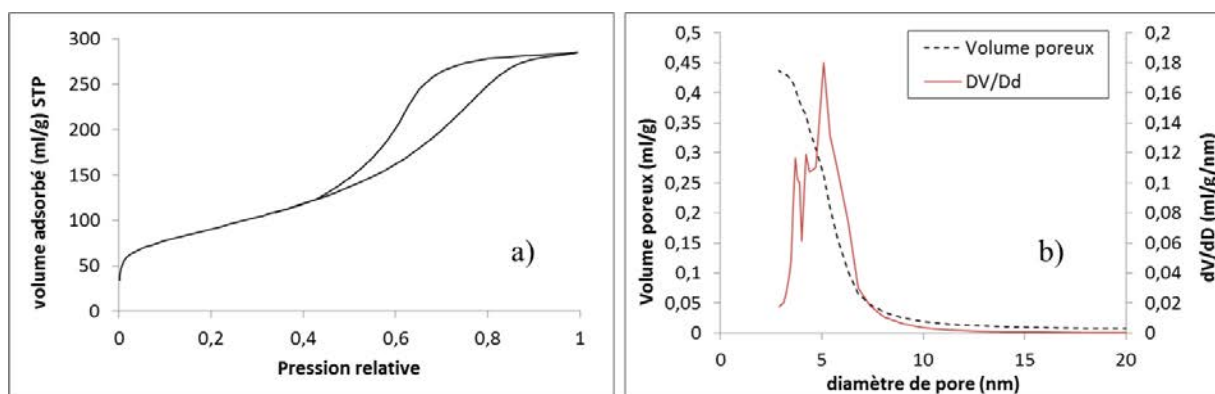


Figure 2. 5 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (a) et distribution en taille de pores (b) de la boehmite Pural SB3 déterminée par la méthode BJH sur la branche de désorption, après un traitement de désorption sous vide primaire à 120°C -2h.

L'alumine gamma cubique est obtenue après calcination en four à moufle à 540°C pendant 4h, correspondant à l'élimination des groupements hydroxyles de surface de la boehmite à haute température. La déshydratation de deux hydroxyles voisins provoque la formation d'un pont oxygène irréversible entre deux atomes d'aluminium et l'élimination d'une molécule d'eau. Ainsi, le traitement thermique conduit à l'effondrement de la structure lamellaire, à une contraction volumique des cristaux et donc à une réduction de la surface spécifique, malgré la perte de masse. En contrepartie, le volume poreux et le diamètre de pore s'ouvrent légèrement. L'isotherme d'adsorption d'azote de l'alumine (figure 2. 6 a) est comme pour la boehmite de type IV, typique d'un matériau mésoporeux. La surface spécifique s'élève à $267 \text{ m}^2/\text{g}$, pour un volume poreux de $0,53 \text{ ml/g}$ et un diamètre de pore centré autour de $6,7 \text{ nm}$ (figure 2. 6 b). L'ensemble des propriétés texturales de l'alumine gamma correspondante est rassemblé dans le tableau 2. 1, comparativement à la boehmite Pural SB3.

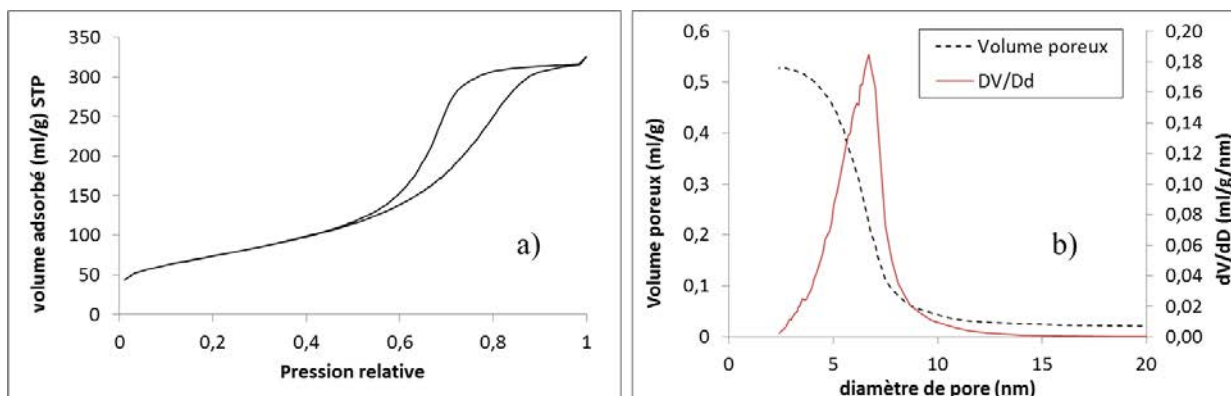


Figure 2. 6 : Isotherme d’adsorption-désorption d’azote (a) et distribution en taille de pores (b) de la boehmite Pural SB3 calcinée déterminée par la méthode BJH sur la branche de désorption, après un traitement de désorption sous vide primaire à 350°C-3h

Tableau 2. 1 : Propriétés texturales de la poudre de boehmite Pural SB3 et d’alumine gamma cubique correspondante après calcination à 540°C/4h.

<i>Pural SB3</i>	$S_{BET} (m^2/g)$	$V_{p\text{ méso}} (ml/g)$ ($P/P_0 \text{ max}$)	$D_{p\text{ méso}} (nm)$ (à $V_{BJH\text{ désorption}}/2$)
Boehmite	336	0,43	5,4
Alumine γ	267	0,53	6,7

- Dispersibilité

La dispersibilité est la capacité d’une poudre d’agglomérats ou granules micrométriques de boehmite à se peptiser en milieu acide, c’est-à-dire à éclater ceux-ci en particules submicroniques par chargement de la surface, cisaillement mécanique ou dissolution. La dispersibilité est totale lorsque tous les agglomérats ou granules sont éclatés. La dispersibilité doit être totale dans notre cas pour permettre un réarrangement des agrégats primaires dans le solvant non aqueux. Ceci justifie notamment le choix de la boehmite Pural SB3 pour l’étude car elle présente une dispersibilité totale¹.

¹ Déterminé par un test d’usage à IFPEN qui mesure l’aptitude d’une poudre à se disperser dans un milieu acidifié.

2.1.2. Préparation des supports

Nous venons de voir que la boehmite est constituée de plusieurs entités présentes à différentes échelles (cristallites, agrégats, agglomérats) et qu'elles sont responsables de la texture du matériau. Le but de nos travaux est de caractériser l'organisation de ces entités dans différentes conditions de dispersion qui nous mènent à des propriétés texturales particulières. Ainsi, pour pouvoir caractériser les agrégats en suspension, il est nécessaire de trouver un moyen de disperser de façon stable les particules de boehmite dans des solutions aqueuses mais surtout non aqueuses. Pour relier les propriétés de la dispersion aux propriétés du matériau séché et calciné, il faut également récupérer la partie solide, et s'assurer de conserver les propriétés texturales et mécaniques recherchées. Les réelles difficultés sont donc d'une part, la stabilisation des agrégats dans un solvant et d'autre part la séparation de la partie solide du liquide. Le protocole mis en place comporte plusieurs étapes exposées ci-après qui permettent de satisfaire ces deux conditions.

Dans un premier temps, nous présenterons d'une façon macroscopique le protocole afin de faire le parallèle avec la préparation classique, avant de rentrer plus en détails sur les étapes du protocole dans un second temps.

La préparation classique des supports de catalyseur est une succession d'étapes unitaires de synthèse, lavage, séchage de la poudre, malaxage, mise en forme par extrusion, séchage et calcination des extrudés. Comme nous l'avons exposé précédemment, il est nécessaire de modifier ce protocole afin de comprendre notre système. La figure 2. 7 présente les liens entre la préparation classique de supports et le protocole développé pour cette étude. Ainsi, nous avons préférentiellement choisi des boehmites commerciales, notamment la Pural SB3. Ces boehmites étant sous forme séchée, il est nécessaire de les disperser dans une solution acide sous fort cisaillement avec un disperseur (Ultraturrax/IKA), afin d'obtenir une suspension stable. Le lavage se fait classiquement à l'eau par filtration. Pour modifier les propriétés texturales, notre protocole prévoit l'utilisation de solvants organiques introduits à l'étape qui correspondrait au lavage. La suspension est alors centrifugée pour récupérer la partie solide. Le sédiment est dispersé dans l'eau ou les solvants organiques sous fort cisaillement puis centrifugé et dispersé une nouvelle fois. La mise en forme se fait dans les deux cas par extrusion. Classiquement, un acide et une base sont ajoutés lors du malaxage avant l'extrusion. Dans notre protocole, l'extrusion s'effectue directement après la centrifugation, sans malaxage ni ajout de base et d'acide.

Le protocole adapté reste donc relativement proche de la préparation classique des supports. Dans une vision plus classique, on peut penser que l'introduction de solvants pourrait tout à fait intervenir au moment du lavage du rétentat de boehmite à la place de l'eau.

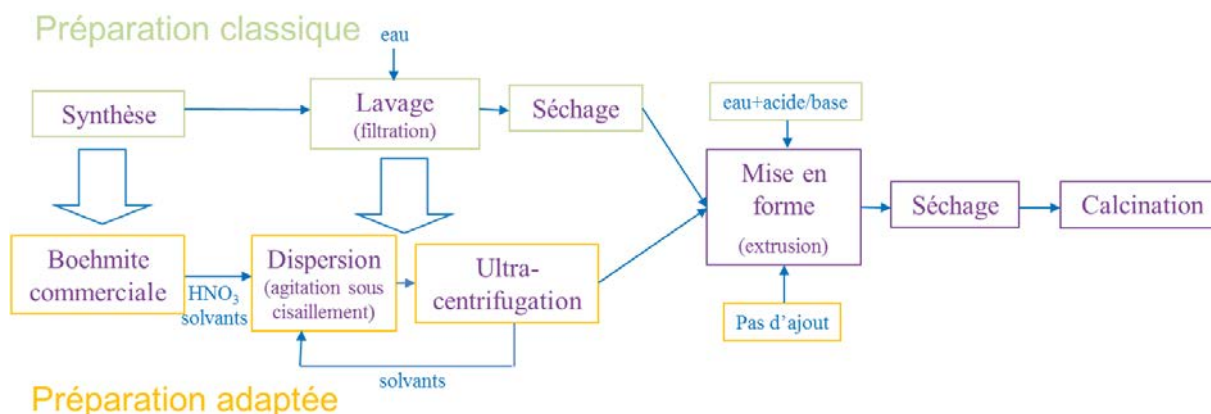


Figure 2. 7 : Comparaison des étapes des protocoles classique et adapté à notre étude

- *Dispersion initiale*

La première étape est de disperser les particules en les peptisant, c'est-à-dire en chargeant la surface par ajout d'acide afin de les désagglomérer par répulsion électrostatique et sous agitation mécanique pour les briser. Il est probable que l'acide favorise également une dissolution des ponts solides entre agrégats ou cristallites et aide la dispersion. Cette étape est absolument indispensable afin que les agglomérats/agrégats s'individualisent au maximum et puissent se réorganiser. La boehmite est ajoutée progressivement à une solution acidifiée sous agitation magnétique (800 tours/min pendant 2 min). L'acide nitrique est utilisé car les nitrates résiduels sur la surface de la boehmite se décomposent en dioxyde d'azote lors de la calcination et conduit à une alumine pure. Le pourcentage d'acide ($\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) est fixé à 5% pds dans notre protocole. Un exemple de formulation de la dispersion initiale est donné dans le tableau 2. 2. La masse d'acide est calculée par rapport à la masse d'alumine introduite (matière sèche), déduite de la perte au feu à 1000°C de la boehmite. La dispersion est mélangée pendant 2h sous agitation magnétique (300 tours/min) jusqu'à ce que le pH se stabilise à 3,7.

Tableau 2. 2 : Exemple de formulation de dispersion initiale

<i>Boehmite</i>	<i>Masse AlOOH (g)</i>	<i>Volume HNO₃ 69,5%(μL)</i>	<i>Masse H₂O (g)</i>	<i>HNO₃/Al₂O₃ (%pds/pds)</i>
Pural SB3	10,0	385,3	90,0	5,0

Cette dispersion est alors centrifugée une première fois à 19000g pendant 2h afin de réduire la polydispersité en taille de particules et améliorer encore plus la stabilité de la suspension. Il a été vérifié que la partie restante dans le surnageant était suffisante (>75% poids AlOOH) et bien représentative de notre échantillon puisque les propriétés texturales après séchage et calcination s'approchent de celles décrites dans la littérature [69, 75, 78, 79].

- Séparation/redispersion

Plusieurs techniques de séparation des particules et du solvant ont été investiguées comme l'évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif, sur plaque chauffante, sous vide, ou par stress osmotique. Aucune de ces méthodes n'a permis d'atteindre des propriétés texturales optimales car la séparation du solvant et du solide par ces techniques n'est pas maximale. La technique de séparation qui a été retenue pour notre système est l'ultra-centrifugation et redispersion à fort taux de cisaillement (ultra-turrax). La dispersion initiale (≈ 23 g) est centrifugée à 172000g pendant 1h afin de récupérer les particules en suspension et d'éliminer l'eau acidifiée. Le culot est récupéré (≈ 2 g) et mélangé à 17g de solvant étudié avec le disperseur à fort taux de cisaillement, à 13500 tours/min pendant 5 min. Le pH de la dispersion atteint 4,3 pour l'eau. Deux étapes de centrifugation/redispersion sont nécessaires pour atteindre un volume poreux optimal après séchage et calcination. La dernière centrifugation permet d'éliminer le maximum de solvant (pH du surnageant = 4,1 pour l'eau).

- Mise en forme

A la vue des quantités limitées produites à chaque préparation, les outils classiques de mise en forme n'ont pas pu être mis en œuvre. Ainsi dans notre cas, la mise en forme est réalisée par extrusion directement sur le dernier culot de la deuxième centrifugation. Le dispositif utilisé est une extrudeuse Scamex® adaptée à l'extrusion de petit volume (≈ 10 ml de pâte). Cet outil permet un mélangeage de pâte par multiples passages, grâce à deux pistons, au travers d'une restriction et l'extrusion au travers d'une filière grâce à un unique piston. Dans notre cas, l'outil est uniquement utilisé pour l'extrusion. La figure 2. 8 représente schématiquement l'intérieur de l'extrudeuse. Le culot est introduit dans la partie gauche de l'outil. Le piston droit est mis en butée à gauche alors que le piston gauche se déplace vers la droite à une vitesse constante pour amener la pâte jusqu'à la filière d'extrusion. Une vitesse de piston de 10 mm/s et une filière cylindrique de 1,6 mm sont typiquement utilisées. Cette étape de mise en forme est réalisée uniquement pour étudier les propriétés fonctionnelles du support comme les propriétés mécaniques et catalytiques. Pour le reste de l'étude, les supports sont gardés sous forme de poudre ou agglomérats.

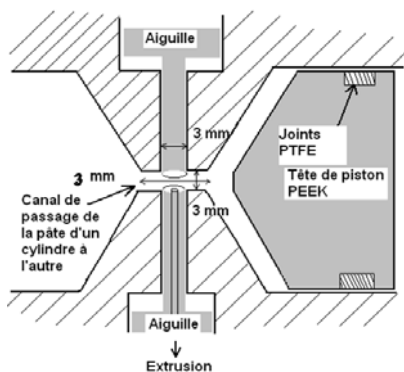


Figure 2. 8 : Schéma de l'extrudeuse Scamex ®

- *Séchage/calcination*

Le support humide (extrudé ou poudre) est séché à 100°C pendant minimum 2h en étuve ventilée afin d'évaporer la majeure partie du solvant libre.

Après séchage, le support est calciné à 540°C pendant 4h, avec une rampe de 2°C/min, en four à moufle afin d'obtenir l'alumine gamma cubique.

- *Dénomination des supports*

Afin de faciliter la lecture, les supports sont dénommés **Al-p-solvant** pour des échantillons d'alumine issue de boehmite dispersée dans le solvant correspondant et gardée sous forme de poudre. **Al-ex-solvant** se réfère à son équivalent mais sous forme d'extrudé. Le label "**Boeh** " sera utilisé en référence à la boehmite, suivi de la même dénomination que précédent.

Cette nouvelle méthode de préparation originale présente l'avantage d'être plutôt simple à mettre en œuvre au laboratoire, d'être rapide et parfaitement reproductible d'une part. D'autre part, elle est applicable à toutes les boehmites séchées ou non et à tous les solvants organiques. Mais un des plus gros avantages de cette voie est la possibilité de produire à la fois, une suspension de particules de boehmite stable, donc caractérisable par des techniques de rayonnement, dans un solvant non aqueux, et un solide poreux final aux propriétés texturales intéressantes. De plus, ce procédé de préparation reste proche du protocole utilisé classiquement pour produire des supports de catalyseurs.

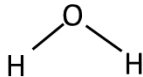
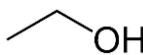
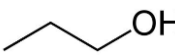
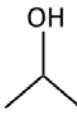

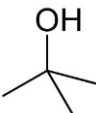
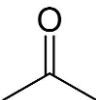
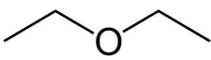
2.2. Influence des propriétés du solvant

2.2.1. Propriétés des solvants

Les propriétés des solvants ont été examinées afin d'évaluer la variabilité des propriétés texturales des poudres. Les propriétés des liquides pouvant être à l'origine de l'augmentation de volume poreux ont été listées [133]. Ainsi la tension de surface, la constante diélectrique, la longueur de la chaîne alkyle, l'encombrement stérique (linéaire/ramifié), la proticité, peuvent potentiellement influencer sur l'organisation des particules en suspension non aqueuse et sur le volume poreux final. Nous avons donc sélectionné huit solvants nous permettant de définir les conditions nécessaires à l'augmentation de volume poreux. Plusieurs familles de solvants ont été choisies. Les alcools sont des solvants protiques polaires, possédant une ou plusieurs fonctions hydroxyles OH. L'étude s'est retreinte à l'utilisation d'alcool monohydrique (une fonction alcool) et de chaîne alkyle ne dépassant pas cinq carbones, car sinon la température d'ébullition est trop importante (>150°C) et n'est plus adaptée au séchage prévu dans notre protocole. L'acétone fait partie des solvants aprotiques polaires et possède une fonction carbonyle à laquelle se rattache deux méthyles. Enfin, le diethyl éther fait partie

de la catégorie des solvants aprotiques apolaires. Le tableau 2. 3 récapitule les propriétés des solvants organiques sélectionnés à pression atmosphérique et température ambiante. On remarque que plus les solvants ont une chaîne alkyle longue et ramifiée, plus la constante diélectrique diminue. On note également une chute de la tension de surface avec l'élévation de la ramification.

Tableau 2. 3 : Propriétés des solvants explorés

<i>Catégorie du solvant</i>	<i>Nom du solvant</i>	<i>Encombrement stérique de la molécule de solvant</i>	<i>Proticité</i>	<i>Tension de surface (mN/m)</i>	<i>Constante diélectrique</i>
Protique polaire	Eau		✓	70,0	80,0
	éthanol		✓	23,0	24,0
	propan-1-ol		✓	23,7	20,0
	propan-2-ol		✓	18,3	19,9
	butanol		✓	24,2	18,0
	2-methyl-2-propanol ou tert-butanol		✓	19,2	12,4
Aprotique polaire	acétone		X	22,7	20,7
Aprotique apolaire	diethyl éther		X	17,0	4,3

2.2.2. Résultats texturaux

Afin de déterminer les solvants pertinents pour l'étude, la caractérisation de poudres préparées à partir de ces solvants se fait uniquement sur les résultats texturaux pour commencer. Effectivement, d'une part, la technique de physisorption d'azote est la plus simple et rapide à réaliser. D'autre part, l'objectif étant de préparer des supports de porosités très variables, nous nous arrêtons en premier lieu à ce critère.

Le tableau 2. 4 présente les résultats texturaux obtenus sur les alumines issues de boehmite dispersée dans les différents solvants choisis. Dans la suite, nous utiliserons pour simplifier la dénomination « tert-butanol » pour le 2-méthyl-2-propanol. On remarque que le volume poreux et le diamètre des pores augmentent progressivement de la boehmite traitée avec l'eau ($V_p = 0,46$ ml/g, $D_p = 6,2$ nm) jusqu'à la boehmite dispersée dans le tert-butanol ($V_p = 1,30$ ml/g, $D_p = 25,8$ nm) via celle dispersée dans l'éthanol ($V_p = 0,76$ ml/g, $D_p = 11,4$ nm). L'acétone et le diethyl éther ont la même influence que l'eau sur les propriétés texturales des alumines ($V_p \approx 0,48$ ml/g, $D_p \approx 7$ nm). La surface spécifique quant à elle, reste constante quel que soit le solvant considéré et est égale à environ 240 m²/g. Elle est légèrement inférieure à la surface spécifique de la boehmite Pural SB3 non traitée.

Tableau 2. 4 : Propriétés texturales des alumines préparées à partir des différents solvants choisis

	$V_p \text{ méso (ml/g)}$ ($P/P_0 \text{ max}$)	$D_p \text{ méso (nm)}$ (à $V_{BJH \text{ désorption}}/2$)	$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)}$
Référence Pural SB3 calcinée	0,53	6,7	267
Al-p-eau	0,46	6,2	224
Al-p-éthanol	0,76	11,4	257
Al-p-propan-1-ol	0,83	14,6	234
Al-p-propan-2-ol	0,98	18,1	235
Al-p-butanol	0,90	16,7	224
Al-p-tert-butanol	1,30	25,8	253
Al-p-acétone	0,49	7,1	245
Al-p-diethyl éther	0,47	6,6	237

2.2.3. Interprétation

- *Influence des tensions de surface*

Les tensions de surface jouent un rôle majeur lors du séchage. Pour comprendre leur influence, il faut revenir à la description des forces présentes dans un pore.

Quand deux fluides non miscibles, ici le liquide et le gaz, sont en contact avec un solide, des forces de tensions superficielles apparaissent, car la création d'une interface entre ces phases coûte de l'énergie. Cette énergie E est appelée énergie de surface et est proportionnelle à l'aire de la surface de contact S et à la tension de surface γ_{sup} entre les deux phases (ou tension superficielle).

$$E = \gamma_{\text{sup}} S \quad \text{Equation 2. 2}$$

Au point de contact où l'interface fluide 1-fluide 2 rencontre le solide, on définit un angle de contact θ (figure 2. 9). A l'équilibre, le bilan des forces des tensions de surface γ_{1s} et γ_{2s} entre le solide et les fluides 1 et 2 respectivement, et la tension superficielle γ_{sup} entre les deux fluides s'écrit :

$$\gamma_{1s} - \gamma_{2s} = \gamma_{\text{sup}} \cos(\theta) \quad \text{Equation 2. 3}$$

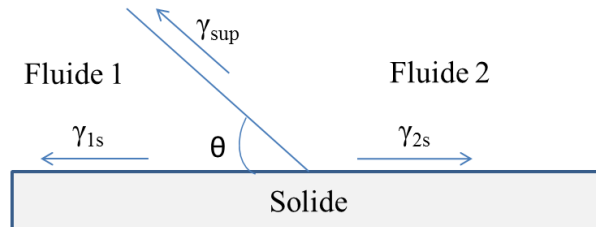


Figure 2. 9 : Tensions de surface fluide/fluide et fluide/solide

Les tensions de surface sont à l'origine des phénomènes capillaires présents à l'échelle des matériaux poreux. La différence de pression capillaire ΔP à travers l'interface entre les deux fluides est régie par la loi de Laplace et est proportionnelle à la tension superficielle et à l'inverse du rayon R d'un tube cylindrique :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{\text{sup}} \cos(\theta)}{R} \quad \text{Equation 2. 4}$$

Dans un pore usuellement rempli d'eau, il existe deux régions dominées pour l'une par la présence d'eau libre et pour l'autre, d'eau liée (figure 2. 10). L'eau liée est physiquement adsorbée sur la surface du pore par des forces de types Van Der Waals. L'eau libre est majoritaire dans le pore et est maintenue par les forces capillaires. Ces forces capillaires qui dépendent de la tension superficielle et

de la taille du pore, vont créer une différence de pression à travers l'interface entre le liquide et le gaz. Lors du séchage, l'eau libre est d'abord évaporée en fonction des forces capillaires [134]. Ainsi, si le liquide a une tension superficielle plus faible que celle de l'eau, la pression capillaire à l'intérieur du pore sera également plus faible. La destruction du pore au cours de l'évaporation sera alors limitée.

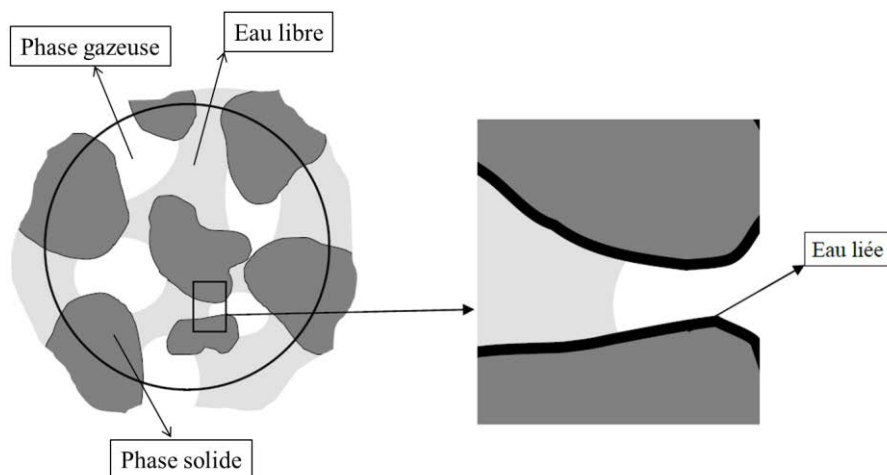


Figure 2. 10 : Représentation schématique d'un milieu poreux en présence d'eau (libre et liée) [134]

Dans la littérature, la plupart des études portant sur la synthèse ou le lavage d'un oxyde par un solvant organique, explique l'amélioration des propriétés texturales par une différence de tension de surface entre les solvants [75, 135]. La tension de surface de l'eau est certes bien plus importante que celle des alcools et les échantillons Al-p-alcools sont effectivement bien plus poreux que ceux dans l'eau. Cela pourrait, de prime abord, nous faire penser que les tensions de surface sont très influentes. Au regard de nos résultats, cette seule explication n'est pas suffisante. Disperser la boehmite dans du diéthyl éther ne permet pas d'exalter le volume poreux comparativement au solide traité à l'eau, or ce solvant a une tension de surface du même ordre que celle du butanol, de structure géométrique proche (une chaîne alkyle à quatre carbones contre deux chaînes alkyles à deux carbones). Il est possible que les tensions de surface jouent un rôle sur l'augmentation du volume poreux lors du séchage, mais elles ne sont clairement pas les seules à influencer sur le système.

- *Influence de la proticité*

Un solvant est protique s'il peut former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules. L'eau et les alcools sont protiques contrairement aux cétones et aux éthers. L'acétone et le propan-2-ol ont environ la même tension de surface, la même constante diélectrique, le même nombre de carbone, et sont tous les deux ramifiés. La seule différence réside dans le fait que le propan-2-ol est protique par rapport à l'acétone. Or, le volume poreux et le diamètre de pores ne sont pas impactés par l'utilisation du solvant aprotique, comparativement à l'eau, lors de la préparation de l'alumine. Le volume poreux

passé de 0,46 ml/g dans l'eau à 0,98 ml/g avec le propan-2-ol et de 6,2 à 18,1 nm en taille de pores. La proticité est l'une des conditions nécessaires pour augmenter le volume poreux. La fonction hydroxyle de l'alcool permettrait de favoriser des interactions spécifiques probablement *via* les hydroxyles de surface de la boehmite, conduisant à une nouvelle microstructure plus poreuse.

- *Influence de l'encombrement stérique et de la constante diélectrique*

L'augmentation des propriétés texturales d'un matériau préparé avec un porogène est en général liée à la taille de la molécule de surfactant [136]. Ainsi, l'encombrement stérique comme la linéarité, la ramification, la longueur de la chaîne alkyle peuvent fortement influencer le système. Par exemple, le propan-1-ol et le propan-2-ol ont environ la même tension de surface, constante diélectrique, un nombre de carbones identique, mais le premier est linéaire alors que le deuxième est ramifié. On observe que le propan-2-ol, ramifié, permet d'atteindre un volume et une taille de pores supérieurs ($V_p = 0,98$ ml/g, $D_p = 18,1$ nm) à ceux obtenus avec son équivalent linéaire ($V_p = 0,83$ ml/g, $D_p = 14,6$ nm).

La constante diélectrique ou permittivité relative d'un solvant est sa capacité à stocker une énergie potentielle électrique sous l'influence d'un champ électrique. Plus concrètement, plus elle est élevée, plus le solvant a un pouvoir d'ionisation élevé ou de solubilisation des espèces ioniques [137]. Il a été montré que plus la longueur de la chaîne alkyle des alcools est importante, plus la constante diélectrique et la conductivité électrique sont faibles [138-140]. L'éthanol, le propan-1-ol et le butanol sont tous trois des alcools linéaires de chaîne alkyle de plus en plus grande et donc de constante diélectrique de plus en plus faible, et de même tension de surface. L'utilisation de ces trois alcools montre une augmentation de volume de 0,76 ml/g à 0,90 ml/g et de diamètre poreux de 11,4 à 16,7 nm, croissant avec l'augmentation de la chaîne alkyle et la diminution de la constante diélectrique.

La figure 2. 11 présente la répartition poreuse des alumines issues de boehmites préparées à partir des solvants protiques polaires de longueurs de chaîne alkyle et ramification différentes. On voit clairement que plus l'encombrement stérique est important et la constante diélectrique est faible, plus le volume poreux et le diamètre poreux augmentent et la distribution en taille de pores devient large.

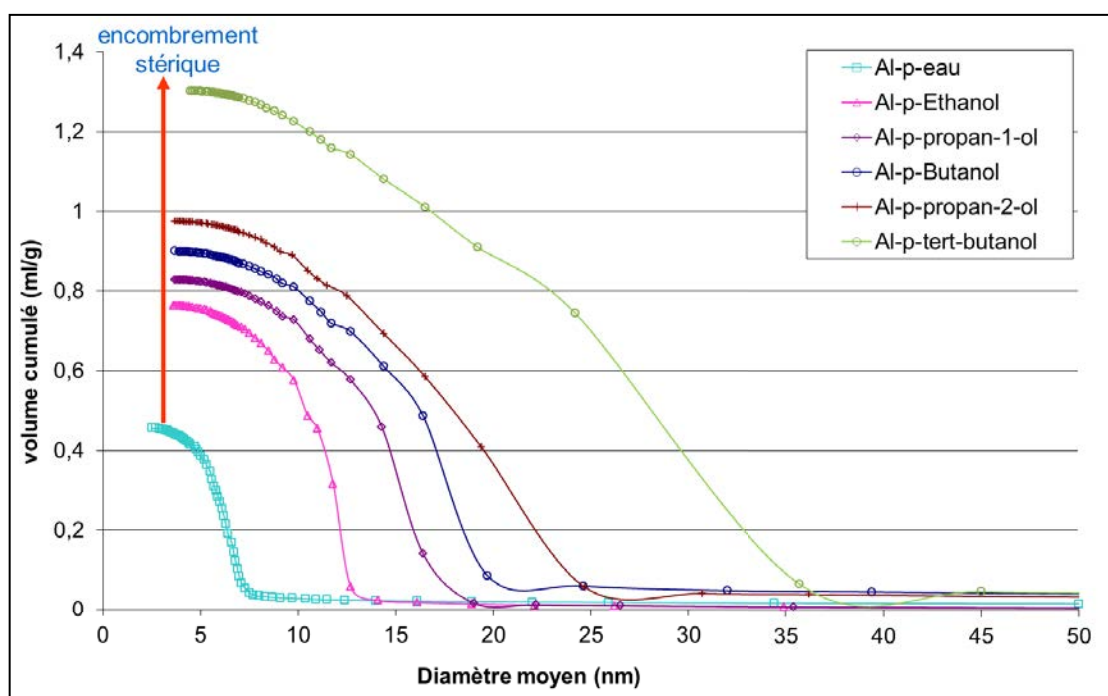


Figure 2. 11 : Distributions poreuses d'alumines préparées à partir d'alcools d'encombrements stériques variables déterminés par la méthode BJH de la rampe de désorption de N₂, après un traitement de désorption sous vide primaire à 350°C/3h.

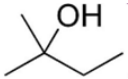
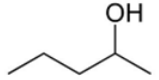
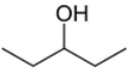
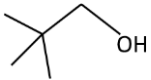
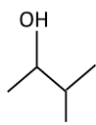
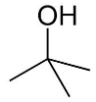
En résumé, pour qu'il y ait augmentation du volume et taille des pores de l'alumine, il faut choisir un **solvant protique polaire**, de **faible tension de surface**, **ramifié**, de **longue chaîne alkyle** et de **faible constante diélectrique**. La surface spécifique reste inchangée avec l'alcool utilisé. Or la surface spécifique est directement liée à la taille des cristallites primaires. Cela suggère que la taille des cristallites n'est pas impactée par les différents traitements.

2.2.4. Généralisation à d'autres solvants et choix du système d'étude

A la vue des conclusions précédentes, d'autres alcools remplissant les critères énoncés ont été testés pour d'une part généraliser ces conditions, et d'autre part préparer des matériaux de porosité éventuellement encore plus importante.

Cinq isomères du pentanol ont été choisis : le 2 méthyl butan-2-ol, le pentan-2-ol, le pentan-3-ol, le 2,2 diméthyl propan-1-ol et le 3 méthyl butan-2-ol. Comme précédemment, au-delà de cinq carbones ou avec deux fonctions alcools, les températures d'ébullition sont trop élevées pour être utilisées selon le protocole mis au point, mettant en œuvre une évaporation du solvant par séchage en étuve à 100°C. Les caractéristiques de chacun de ces solvants sont rassemblées dans le tableau 2. 5. Les tensions de surface des solvants plus complexes ne sont pas disponibles dans la littérature.

Tableau 2. 5 : Structure chimique et constante diélectrique des alcools remplissant les critères de sélection

	<i>Structure chimique</i>	<i>Constante diélectrique</i>
2 méthyl butan-2-ol		5,8
2-Pentanol		13,7
3-Pentanol		13,4
2,2 diméthyl propan-1-ol		8,4
3 méthyl butan-2-ol		12,1
Tert-butanol		12,4

La figure 2. 12 présente l'évolution du volume poreux en fonction du diamètre de pores pour les différents solvants sélectionnés. Ces résultats confirment que plus la constante diélectrique est faible et l'encombrement stérique (chaîne alkyle et ramification) est important, plus le volume et le diamètre poreux augmentent jusqu'à 1,4 ml/g et plus de 30 nm en diamètre de pores.

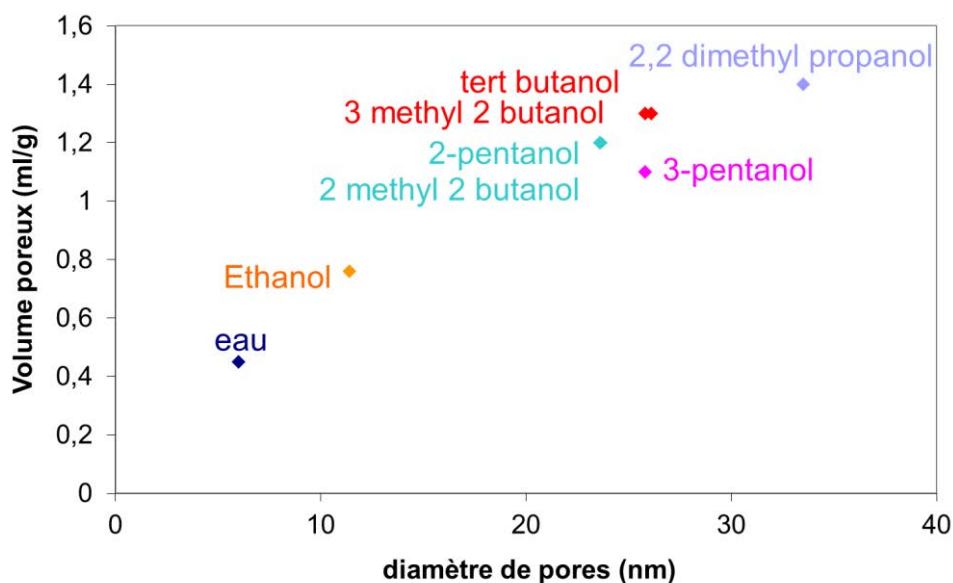


Figure 2. 12 : Evolution du volume et du diamètre poreux des alumines en fonction du solvant. Plus la constante diélectrique est faible et l'encombrement stérique est important plus le volume et le diamètre sont grands.

Le volume poreux est donc triplé et le diamètre quadruplé par rapport à la Pural SB3 non traitée. Ce gain est considérable et en fait des matériaux extrêmement intéressants pour des applications en catalyse.

Dans la suite de notre étude, nous chercherons à déterminer et à rationaliser, d'un point de vue plus approfondie, les phénomènes qui interviennent lors de la dispersion de la boehmite. Pour limiter cette étude, nous avons choisi de nous focaliser dans les chapitres 3, 4 et 5 sur trois solvants :

- l'**eau**, qui est une référence classique,
- l'**éthanol**, qui est un alcool simple et qui permet d'obtenir des textures intermédiaires,
- le **tert-butanol**, qui offre des textures très prometteuses et un faible coût d'achat.

2.3. Influence des mélanges de solvants

La partie précédente a montré que l'utilisation d'alcool de faible tension de surface, ramifié, de longue chaîne alkyle et de faible constante diélectrique permettait d'augmenter considérablement le volume poreux et le diamètre poreux. Dans la partie suivante, nous chercherons à contrôler la texture de manière précise dans des gammes de porosité intermédiaires grâce à des mélanges de solvants.

2.3.1. Résultats texturaux

Une série d'alumines a été préparée en dispersant de la boehmite dans des mélanges de solvants eau/éthanol et éthanol/tert-butanol dans différents ratios massiques : 0%/100%, 25%/75%, 50%/50%, 75%/25%, 100%/0% pour chacun des mélanges. La figure 2. 13 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et les distributions poreuses (b) des alumines correspondantes. On remarque que tous les isothermes sont de type IV (IUPAC) confirmant la présence de mésopores. On peut noter que la forme des isothermes évoluent de façon continue de l'alumine préparée dans l'eau jusqu'à celle préparée dans le tert-butanol. Effectivement, la boucle d'hystérésis est décalée vers les valeurs de P/P_0 de plus en plus élevées indiquant une augmentation de la taille des mésopores lorsque le mélange évolue vers les plus fortes teneurs en éthanol et tert-butanol. De plus, l'hystérèse s'étend sur une gamme de P/P_0 de plus en plus large montrant un élargissement de la distribution poreuse. La désorption d'azote sur l'alumine obtenue avec l'eau est brusque due à l'évaporation brutale de l'azote adsorbé dans des mésopores de type bouteille d'encre, typique des isothermes de type H1 (pores possédant des restrictions à leurs extrémités). En augmentant la proportion d'éthanol puis de tert-butanol, la forme de l'isotherme évolue vers un isotherme de type H2, où les branches d'adsorption et de désorption deviennent parallèles. Il est possible que la morphologie des pores évolue vers des pores plus connectés permettant un drainage plus efficace de l'azote lors de la désorption.

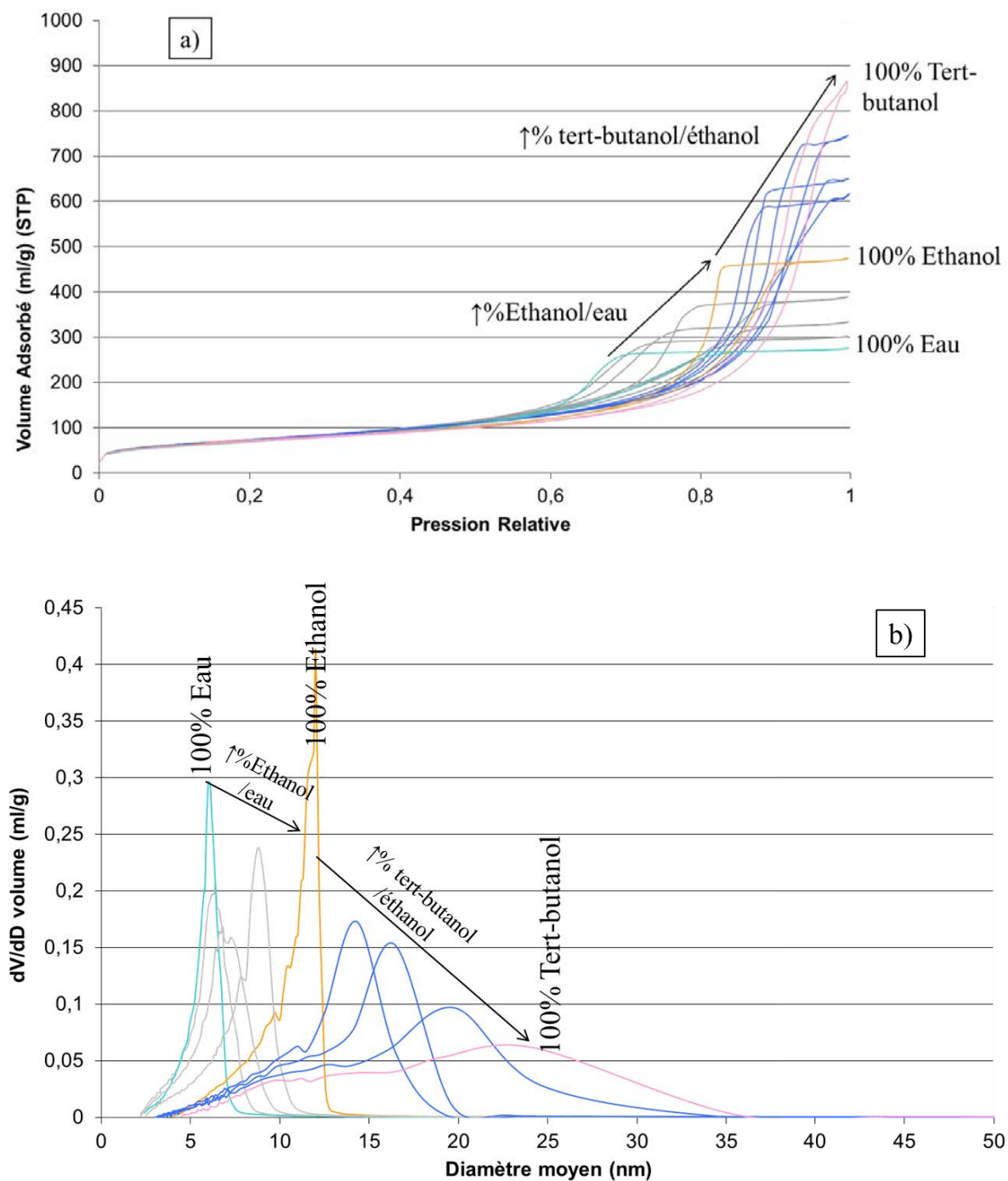


Figure 2. 13 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et distributions en taille de pores déterminées par la méthode BJH sur la branche de désorption (b) de boehmites Pural SB3 (poudre) dispersées dans des mélanges d'alcools puis séchées et calcinées, après un traitement de désorption sous vide primaire à 350°C-3h.

2.3.2. Lois de contrôle de la porosité

Les tableau 2. 6 et tableau 2. 7 rassemblent les propriétés texturales expérimentales des alumines préparées à partir d'un mélange de deux solvants, eau/éthanol et éthanol/tert-butanol pour le premier cas (figure 2. 14), et de trois solvants, éthanol/ propan-2-ol/ tert-butanol pour le deuxième. On remarque que le volume poreux et le diamètre de pore augmentent de façon continue passant de 0,45 ml/g ($D_p = 6,0$ nm) à 1,3 ml/g ($D_p = 25,8$ nm) avec l'augmentation de la fraction massique en éthanol (/eau) et de tert-butanol (/éthanol et le propan-2-ol). Il est effectivement mis en évidence que le volume et le diamètre poreux de l'alumine obtenue après mélange de solvants sont en fait des combinaisons linéaires des volumes poreux des alumines obtenus avec des solvants purs miscibles, pondérés par la fraction massique des solvants introduits dans le mélange. Ils peuvent donc être généralisés à n solvants et calculés suivant les équations suivantes :

$$V_{p\text{calc}} = \sum_{i=1}^N \phi_{m_i} V_{p_i} \quad \text{Equation 2. 5}$$

$$D_{p\text{calc}} = \sum_{i=1}^N \phi_{m_i} D_{p_i} \quad \text{Equation 2. 6}$$

Dans les tableau 2. 6 et tableau 2. 7, les volumes et diamètres poreux calculés sont présentés (figure 2. 14) et sont proches des valeurs expérimentales. Le mélange de solvant permet de contrôler le volume et le diamètre poreux sur une large gamme de textures, à ajuster en fonction de l'application ciblée.

Il est à noter que la surface spécifique est inchangée quelle que soit la préparation et atteint environ 250 m²/g, suggérant que la taille des cristallites ne varie pas en fonction du solvant. Nous détaillerons les interprétations au chapitre 4 (figure 4. 15 et figure 4. 16).

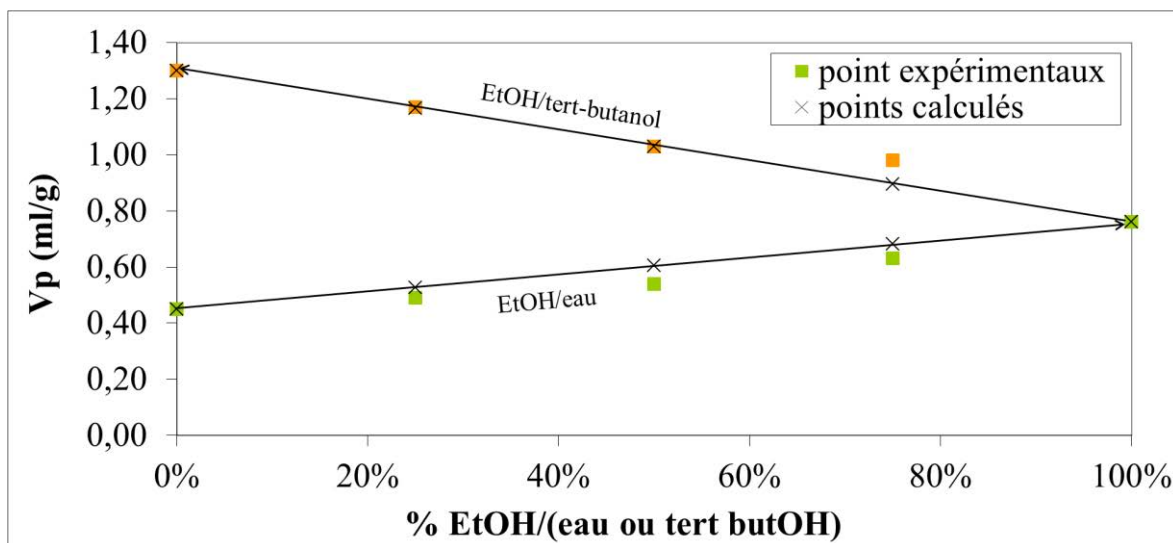


Figure 2. 14 : Evolution du volume poreux expérimental et théorique des alumines (poudre) en fonction du ratio entre l'éthanol et l'eau ou le tert-butanol

Tableau 2. 6 : Propriétés texturales des alumines (poudre) préparées à partir d'un mélange de deux solvants, mesurées par physisorption d'azote et calculées à partir des équations 2.2 et 2.3.

<i>Eau</i> (%m)	<i>Ethanol</i> (%m)	<i>tert- butanol</i> (%m)	$V_{p\ exp}$ (ml/g) ($P/P_0\ max$)	$V_{p\ calc}$ (ml/g)	<i>Ecart</i> <i>sur le</i> V_p (%)	$D_{p\ exp}$ (nm) (à V_{BJH} <i>désorption/2</i>)	$D_{p\ calc}$ (nm)	<i>Ecart</i> <i>sur le</i> D_p (%)	S_{BET} (m ² /g)
100	0	-	0,45	-	-	6,0	-	-	252
75	25	-	0,49	0,53	8,2	6,3	7,4	17,4	266
50	50	-	0,54	0,61	12,9	6,9	8,7	26,0	267
25	75	-	0,63	0,68	5,3	8,6	10,0	16	266
-	100	-	0,76	-	-	11,4	-	-	257
-	75	25	0,98	0,90	8,2	14,8	15,0	1,4	268
-	50	50	1,03	1,03	0	16,8	18,6	10,7	264
-	25	75	1,17	1,17	0	20,4	22,2	8,8	267
-	-	100	1,3	-	-	25,8	-	-	253

Tableau 2. 7 : Propriétés texturales des alumines (poudre) préparées à partir d'un mélange de trois solvants, mesurées par physisorption d'azote et calculées à partir des équations 2.2 et 2.3.

<i>Ethanol</i> (%m)	<i>Propan- 2-ol</i> (%m)	<i>tert- butanol</i> (%m)	$V_{p\ exp}$ (ml/g) ($P/P_0\ max$)	$V_{p\ calc}$ (ml/g)	<i>Ecart</i> <i>sur le</i> V_p (%)	$D_{p\ exp}$ (nm) (à V_{BJH} <i>désorption/2</i>)	$D_{p\ calc}$ (nm)	<i>Ecart</i> <i>sur le</i> D_p (%)	S_{BET} (m ² /g)
12,5	12,5	75	1,24	1,19	4,0	23,4	23,0	1,7	245
12,5	75	12,5	1,09	0,99	9,2	18,4	18,2	1,1	248
75	12,5	12,5	0,84	0,86	2,4	12,8	14,0	9,4	254

2.3.3. Interprétations

La compréhension de la variation de la porosité grâce au mélange de solvants n'est pas développée ici mais abordée en partie 4.1.2. Nous verrons que nous attribuerons le phénomène aux propriétés du mélange de solvants qui correspondent vraisemblablement à une combinaison des caractéristiques des solvants seuls (encombrement stérique, constante diélectrique, affinité avec la surface...).

2.4. Influence des propriétés de la boehmite

Le contrôle des propriétés texturales est possible grâce à l'utilisation de mélange de solvants dans des proportions variables. Ces résultats ont été obtenus sur poudre avec de la boehmite Pural SB3. Dans la partie suivante, nous avons cherché à comprendre l'influence de la boehmite (taille et forme des cristallites) dispersée dans ces solvants. Pour restreindre l'étude, nous avons choisi de nous focaliser sur l'eau et le tert-butanol qui donnent les résultats texturaux les plus extrêmes. Ce travail a été réalisé sur extrudé.

2.4.1. Propriétés des boehmites

Nous avons choisi quatre boehmites commercialisées par Sasol (Pural SB3, Pural TH60, Pural TH200, Dispersal HP14) et deux boehmites préparées à IFPEN (THD et needles) de taille et forme différentes. La Pural SB3 et la THD ont des caractéristiques très proches, présentant une forte surface spécifique d'environ 330 m²/g, des pores d'environ 5,5 nm et des petites cristallites. Les boehmites Pural TH60 et Pural TH200 ont subi un traitement hydrothermal. Alors que la Pural TH60 présente des petites tailles de cristallites, une surface spécifique de 216 m²/g, un volume poreux de 0,61 ml/g et un diamètre de pores de 14,2 nm, la Pural TH200, avec des cristallites de plus grandes tailles, développe une surface spécifique de 82 m²/g, un volume poreux atteignant 0,89 ml/g et des pores très grands de plus de 60 nm. Ce dernier résultat est à prendre avec précaution car au-delà d'un diamètre poreux de 50 nm, la physisorption d'azote n'est plus adaptée. Quant à la boehmite Dispersal HP14, la taille de cristallites plus importante fait chuter la surface spécifique à 140 m²/g et permet d'obtenir un volume et un diamètre de pores plus importants. La dernière boehmite choisie est appelée « needles » en raison de la forme fibrillaire des cristallites telles qu'elles ont été observées par microscopie. La surface spécifique est relativement faible (116 m²/g), et le diamètre poreux atteint 0,8 ml/g avec des pores de 28,5 nm. L'ensemble des caractéristiques des boehmites citées est récapitulé dans le tableau 2. 9.

Les dimensions des cristallites ont été calculées par déconvolution des pics (020) et (002) (cf Annexe B). Les surfaces spécifiques calculées à partir de ces dimensions sont très proches de celles obtenues par la méthode BET en physisorption d'azote. Pour toutes les boehmites, la dimension de la

cristallite suivant la direction (020) est la plus petite par rapport aux autres ((200), (002)). Il s'agit de la dimension qui varie le plus d'une boehmite à l'autre.

Tableau 2. 8 : Propriétés texturales déterminées par physisorption d'azote (après un traitement de désorption sous vide primaire à 120°C pendant 2h) et structurales déterminées par Diffraction des Rayons X après séchage des différentes boehmites

<i>Boehmites</i>	V_p (ml/g) (P/P_0 max)	D_p (à V_{BJH} désorption/2)(nm)	S_{BET} (m ² /g)	$\varepsilon(020)$ (nm)	$\varepsilon(200)$ (nm)	$\varepsilon(002)$ (nm)
Pural SB3	0,43	5,4	336	3,18	10,32	11,54
THD	0,46	6,0	328	2,61	7,41	7,38
Pural TH60	0,61	14,2	216	6,27	10,52	14,73
Needles	0,80	28,5	116	9,20	11,33	19,12
Disperal HP14	0,89	32,9	140	11,85	11,17	17,66
Pural TH200	0,89	66,3	82	17,57	18,76	19,95

2.4.2. Résultats texturaux

Toutes ces boehmites ont été dispersées avec l'eau et le tert-butanol, puis mises en forme, séchées et calcinées. Les surfaces spécifiques des matériaux obtenus ne sont pas reportées car elles restent identiques aux alumines de départ quel que soit le solvant.

Les figure 2. 15 et figure 2. 16 présentent les répartitions poreuses obtenues par porosimétrie au mercure (Annexe A) des échantillons Al-ex-eau et Al-ex-tert-butanol issus de la « needles » (grande taille de cristallites) comparativement à la boehmite Pural SB3 (petite taille de cristallites). L'échantillon Pural SB3 Al-ex-eau présente une répartition poreuse monomodale centrée autour de 7 nm. L'échantillon de boehmite Pural SB3 préparé à partir du tert-butanol montre une répartition légèrement différente avec un pic central correspondant à une première population de pores centrée autour de 11 nm et une deuxième population de pores plus diffuse s'étendant entre 16 nm et une centaine de nanomètres. Les définitions de mésoporosité et macroporosité spécifiées par IUPAC ne sont pas appropriées dans notre cas car la séparation entre les deux types de populations ne se fait pas

à 50 nm. Pour pouvoir mieux comparer nos échantillons, nous redéfinirons les domaines de porosités en fonction des deux populations évoquées. Nous qualifierons de « petite porosité » la porosité issue de la population de pores répartie autour du pic central et de « grande porosité » la porosité développée par les pores de diamètre supérieur. La petite porosité sera associée majoritairement à la porosité intra-agrégats et la grande porosité essentiellement à la porosité inter-agrégats. Cette répartition poreuse bimodale a été observée sur toutes les boehmites utilisées avec du tert-butanol. On remarque effectivement le même comportement pour la boehmite needles par exemple. La petite porosité est plus importante en volume et en diamètre car les tailles des cristallites de la boehmite sont initialement plus importantes. La grande porosité en est d'autant plus grande. On définit le diamètre de petite (grande) porosité correspondant au diamètre médian de la petite (grande) porosité (figure 2. 15 et figure 2. 16).

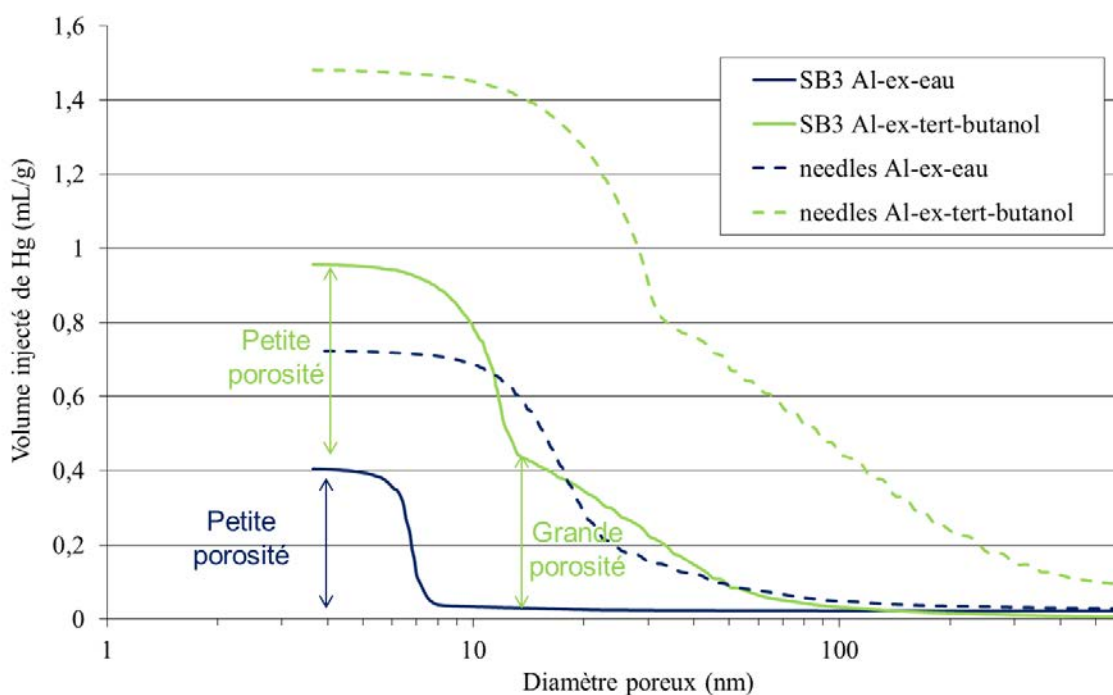


Figure 2. 15 : Répartitions poreuses en cumulées mesurées par porosimétrie au mercure sur les alumines issues de la boehmite Pural SB3 et « needles » préparées avec de l'eau et du tert-butanol, et mises en forme.

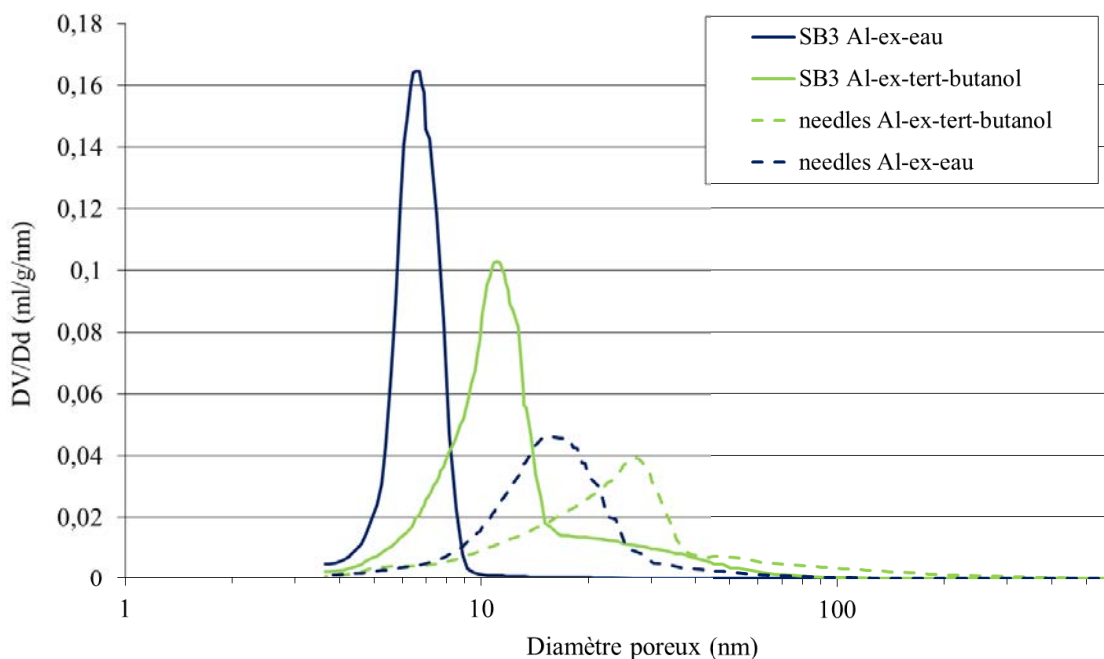


Figure 2. 16 : Répartitions poreuses mesurées par porosimétrie au mercure sur les aluminés issues de la boehmite Pural SB3 et « needles » préparées avec de l'eau et du tert-butanol, et mises en forme.

La figure 2. 17 et figure 2. 18 présentent respectivement les volumes et diamètres poreux de la petite (trait pointillé) et grande (trait plein) porosités pour les six boehmites choisies dispersées dans l'eau (en bleu) et le tert-butanol (en vert). Les boehmites sont classées en fonction de la dimension suivant la direction (020) (épaisseur de la cristallite) car il s'agit de la dimension dont la mesure est la plus directe (pas de déconvolution) et qui varie le plus d'une boehmite à l'autre. Cette représentation nous permet de visualiser clairement que la grande porosité apparaît après traitement au tert-butanol pour toutes les boehmites considérées et semble être faiblement dépendante de l'épaisseur et donc des types de boehmite. Elle reste autour de 0,4 ml/g alors que le diamètre médian de la grande porosité augmente d'environ 20 nm à 120 nm de la boehmite THD à la Pural TH200. D'autre part, la petite porosité augmente avec le traitement au tert-butanol (trait pointillé vert) par rapport au traitement à l'eau (trait pointillé bleu) pour une boehmite donnée mais dans une moindre mesure que l'augmentation de la grande porosité. La petite porosité semble néanmoins plus sensible à l'augmentation de l'épaisseur que la grande porosité passant de 0,50 ml/g à 0,70 ml/g de la THD à la Pural TH200 dans le cas du tert-butanol. Le diamètre de la petite porosité suit cette évolution passant de 10 à 35 nm de la THD à la Pural TH200 pour ce même solvant.

Un seul essai a été réalisé avec un autre solvant, l'éthanol (en rouge), sur la Pural SB3. Nous remarquons que la grande porosité est faiblement augmentée par rapport à la Pural SB3 traitée avec

l'eau. En revanche, la petite porosité atteint quasiment le même volume et diamètre poreux que ceux obtenus avec le tert-butanol.

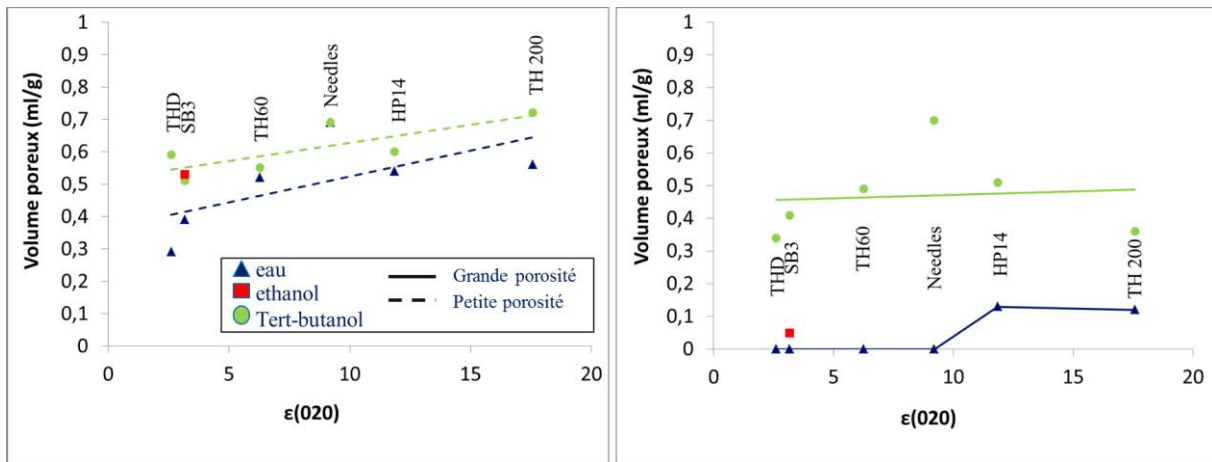


Figure 2. 17 : Petite (droite) et grande (gauche) porosités mesurées par porosimétrie au mercure en fonction du solvant et de la dimension selon la direction (020).

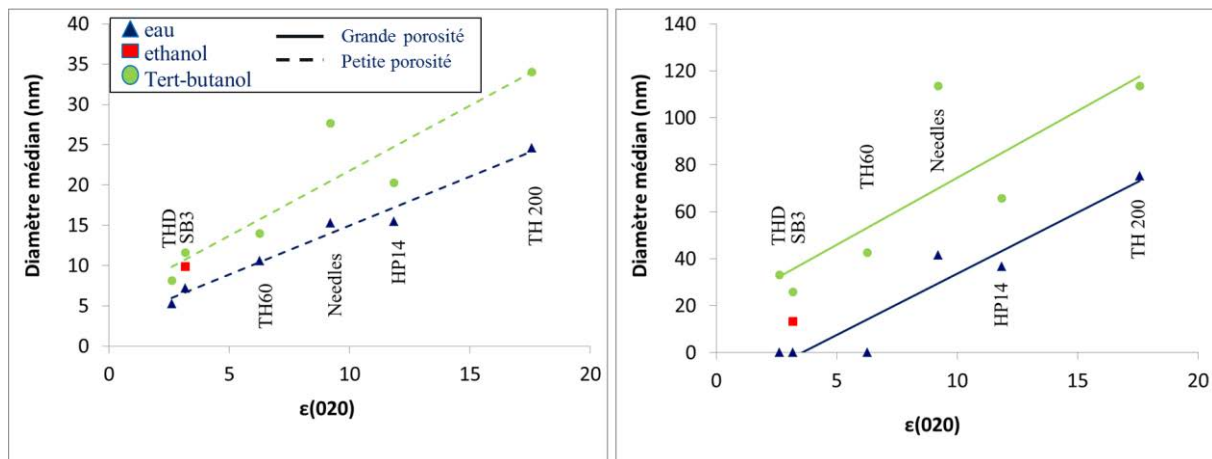


Figure 2. 18 : Diamètres médians de la petite (gauche) et grande (droite) porosités obtenus par porosimétrie au mercure en fonction du solvant et de la dimension selon la direction (020)

2.4.3. Interprétations

Deux phénomènes caractéristiques sont à noter lors du traitement au tert-butanol pour une boehmite donnée. Tout d'abord, l'utilisation de tert-butanol induit l'apparition d'une deuxième population de diamètre de pores plus importante qu'avec l'eau, correspondant à la grande porosité. Ensuite, la petite porosité qui était initialement présente dans l'échantillon préparé dans l'eau augmente également avec le tert-butanol pour une boehmite donnée mais moins intensément que dans le cas de la grande porosité. On observe une augmentation significative du diamètre de pores affectés à cette population (figure 2. 18).

Alors que le volume de grande porosité semble indépendant de l'augmentation de l'épaisseur des cristallites, la petite porosité augmente avec celle-ci. Ce serait donc la nature du solvant lui-même qui fixerait le volume de grande porosité indépendamment de l'épaisseur des cristallites. La petite porosité serait imposée par le solvant également mais en plus par la taille des cristallites. Effectivement, la petite porosité est définie comme étant l'espace intra-agrégats, c'est-à-dire inter-cristallites. Il est donc cohérent que l'augmentation de la taille des cristallites provoque l'augmentation de cette porosité. Pour comprendre l'influence du solvant sur cette petite porosité, il faut revenir à la description des forces capillaires. Les forces capillaires dépendent des tensions superficielles du solvant et sont inversement proportionnelles à la taille des pores. Ainsi, les plus petits pores seraient plus susceptibles d'être influencés par les tensions de surface. Nous avons vu dans la partie 2.2.3, que si le solvant dans la structure poreuse a une tension superficielle plus faible que celle de l'eau, alors la pression capillaire à l'intérieur du pore sera également plus faible et la destruction du pore au cours de l'évaporation sera limitée. Le tert-butanol et l'éthanol ont environ la même tension superficielle (≈ 23 mN/m pour l'éthanol, 19,2 mN/m pour le tert-butanol, 70 mN/m pour l'eau). Or les alumines Pural SB3 traitées avec ces deux solvants présentent environ le même volume de petite porosité. Il serait donc possible que la petite porosité soit contrôlée d'une part par la taille des cristallites mais également par la tension de surface du solvant emprisonné dans la porosité. Ainsi, les alumines dispersées dans l'éthanol et tert-butanol ont des diamètres et des volumes de petite porosité plus importants qu'avec un traitement à l'eau. Mais les tensions de surface seules ne peuvent expliquer l'augmentation de la grande porosité. Effectivement, le diamètre des pores propre à cette porosité est beaucoup plus important et est probablement moins sujet aux forces capillaires. L'augmentation de la grande porosité doit être provoquée par un autre phénomène intrinsèque à l'agrégation/agglomération, due à des interactions solvant-boehmite que nous étudierons dans le chapitre suivant.

2.5. Bilan du chapitre 2

Il existe de très nombreuses façons d'améliorer les propriétés texturales en jouant notamment sur les paramètres de synthèse, de traitement thermique, de mise en forme... Une piste originale se dégage de l'état de l'art et prévoit l'utilisation de solvants organiques lors de la synthèse ou/et en post-traitement, voire au cours de la mise en forme. Notre étude a pour but de préparer de nouveaux supports de catalyseurs de porosité contrôlée grâce à l'usage de solvants organiques. L'objectif est de rationaliser les phénomènes en jeu et d'avancer dans la compréhension des interactions qui conduisent à ces structures particulières.

Pour répondre à cet objectif, notre approche se base sur la caractérisation de la boehmite en dispersion dans un solvant organique jusqu'au matériau séché puis calciné. La caractérisation repose sur une démarche multi-techniques afin de mettre en évidence les mécanismes d'agrégation et

d'interaction en suspension, et de les corrélérer avec les propriétés texturales, mécaniques et catalytiques du solide poreux. Pour cela, un protocole adapté de la préparation classique est utilisé et fait intervenir un procédé d'extraction de solide par centrifugation et redispersion à fort taux de cisaillement.

Une étude préliminaire consistant à examiner l'impact de différents solvants sur les propriétés texturales de l'alumine nous oriente vers le choix de solvants protiques polaires, de faible tension de surface, de fort encombrement stérique et faible constante diélectrique. **Ainsi, les alcools comme le tert-butanol sont des candidats idéaux pour accroître le volume et la taille des pores.**

L'utilisation d'un mélange de solvants miscibles permet le contrôle fin de ses propriétés physiques et ainsi de la porosité. Il a été mis en évidence que le volume et le diamètre poreux d'une alumine préparée à partir d'un mélange de solvant évoluait linéairement avec le ratio de chacun des solvants, alors que la surface spécifique reste inchangée. Il est donc possible de contrôler les propriétés texturales du matériau avec une même boehmite.

La boehmite que nous avons choisie comme référence est la Pural SB3. Elle se présente sous la forme de granules micrométriques. Ces agglomérats sont le résultat d'empilement d'agrégats de taille nanométrique. L'objet élémentaire de l'agrégat est la cristallite de forme plaquettaire dans le cas de la Pural SB3. La particule de boehmite est donc le résultat d'un empilement de plusieurs entités présentes à différentes échelles. La forme et la taille des entités varient en fonction du mode de préparation (synthèse de la boehmite par exemple) ce qui engendre donc différents types de porosités (macro, mésoporosité). Ainsi, on comprend bien que l'utilisation de solvants organiques pourrait modifier les interactions entre ces entités et leur organisation, et ainsi avoir un fort impact sur les propriétés texturales.

Plusieurs boehmites de morphologie et tailles différentes ont été traitées avec plusieurs solvants. Le traitement au tert-butanol induit la formation d'une porosité correspondant à de grandes tailles de pores qui semble indépendante de la forme des cristallites. Cette porosité peut être définie comme l'espace inter-agrégats et donc intra-agglomérat. Seule la nature du solvant gouvernerait cette porosité. Au contraire, la taille des cristallites influent sur la petite porosité, trouvant son origine dans l'espace intra-agrégats et donc inter-cristallites. De plus, les petits pores seraient plus sensibles aux tensions de surface et l'augmentation de la petite porosité avec les solvants pour une boehmite donnée pourrait être attribuée à la différence des tensions de surface entre solvants. Le contrôle de la texture se ferait donc par le contrôle de la grande porosité mais également de la petite porosité.

Ce premier chapitre nous a donc renseignés sur la microstructure de la boehmite Pural SB3 et sur les propriétés des solvants et de la boehmite qui contrôlent la texture. Ce premier constat nous a conduit vers le choix de trois solvants, l'eau, l'éthanol et le tert-butanol, que nous utiliserons par la

suite pour approfondir notre compréhension des phénomènes. Le tableau 2. 9 rappelle les propriétés des alumines préparées avec la Pural SB3 et ces trois solvants qui nous serviront de référence.

Tableau 2. 9 : Récapitulatif des propriétés texturales obtenues sur des alumines Pural SB3 préparées à partir d'eau, d'éthanol et de tert-butanol sur poudre et extrudé

	$V_p(ml/g)$ (P/P_0 max)	D_p (à V_{BJH} désorption/2)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{petite\ méso}$ (ml/g)	$D_{petite\ méso}$ (nm)	$V_{grande\ méso}$ (ml/g)	$D_{grande\ méso}$ (nm)
Réf Pural SB3 calcinée	0,53	6,7	267	-	-	-	-
Al-p-eau	0,46	6,2	224	-	-	-	-
Al-ex-eau	0,49	6,3	249	0,39	6,7	0	0
Al-p-éthanol	0,76	11,4	257	-	-	-	-
Al-ex- éthanol	0,72	10,3	249	0,51	9,8	0,05	13,2
Al-p-tert- butanol	1,30	25,8	253	-	-	-	-
Al-ex-tert- butanol	1,13	20,5	248	0,52	11,1	0,51	25,8

Le chapitre 3 a pour but de caractériser l'état dispersé de la Pural SB3 afin de mieux comprendre comment se structurent les entités (cristallites, agrégats, agglomérats) en fonction des trois solvants choisis, à l'origine de ces différences de porosités intra et inter-agrégats.



Chapitre 3 : Dispersion et rhéophysique

Dans le chapitre 2, nous avons vu que l'utilisation d'un alcool lors de la préparation du support catalytique conduisait à une forte augmentation du volume et du diamètre poreux tout en gardant une forte surface spécifique. Une réorganisation particulière des entités constituant la particule de boehmite est vraisemblablement à l'origine de ce phénomène.

Nous nous attacherons à caractériser l'état dispersé, c'est-à-dire en suspension, de la boehmite Pural SB3 dans trois solvants sélectionnés (eau, éthanol, tert-butanol) pour mieux comprendre la structuration des entités (cristallites, agrégats, agglomérats). Cette étude met en avant le comportement macroscopique des interactions par l'analyse rhéologique des dispersions, la structuration des agrégats en statique et sous cisaillement par l'analyse de diffusion des rayons X aux petits angles. Les questions adressées sont les suivantes : est-ce que la texture observée au chapitre 2 est déjà mise en place en phase dispersée ? Y a-t-il une continuité entre la phase dispersée et le solide ? Est-ce que les conditions de cisaillement impactent la texture poreuse ?

3.1. Comportement rhéologique

La nature des agrégats, leur forme, leur taille, les forces interparticulaires déterminent la microstructure d'une suspension et donc ses propriétés rhéologiques. Nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique des dispersions en fonction de la concentration et des solvants choisis pour nous donner une première idée de la nature des suspensions.

3.1.1. Préparation des échantillons

Afin d'explorer largement le diagramme de phase des systèmes étudiés, des échantillons de différentes fractions volumiques ont été préparés dans nos trois solvants. Pour travailler à même force ionique, toutes les suspensions ont été produites en mélangeant le culot issu de la dernière centrifugation avec plus ou moins de surnageant en fonction de la fraction volumique voulue. Le pH des suspensions à l'eau est d'environ 4-4,5. Six millilitres de suspension sont ainsi produits pour chaque concentration. L'estimation des fractions volumiques se fait par pesée du solide après séchage à 100°C d'un millilitre de suspension. L'erreur relative sur la fraction volumique est estimée à 3%. Le tableau 3. 1 présente l'ensemble des concentrations investiguées dans la suite. Les suspensions au tert-butanol sont bien plus visqueuses à la préparation que celles à l'éthanol puis à l'eau à mêmes fractions volumiques. C'est pour cette raison que nous avons préparé des suspensions de plus faibles fractions volumiques dans le tert-butanol puis éthanol et sur une plus large gamme pour l'eau.

Tableau 3. 1 : Fractions volumiques des suspensions de boehmite préparées dans l'eau, éthanol et tert-butanol

Numéro de suspension	Φ_v dispersion « eau »	Φ_v dispersion « éthanol »	Φ_v dispersion « tert-butanol »
1	1,69%	1,94%*	0,44%
2	2,98%*	2,30%	0,60%
3	3,82%	2,40%*	0,76%
4	3,90%*	2,70%*	0,79%*
5	4,96%*	2,79%	0,93%
6	5,32%	2,93%	1,15%*
7	5,37%	3,04%	1,23%
8	5,84%	3,11%	1,45%
9	6,00%	3,40%*	1,56%*
10	6,04%*	4,00%*	1,67%
11	6,19%	4,06%	1,77%*
12	6,51%	4,17%	1,81%
13	6,70%	4,35%*	1,99%*
14	6,95%*		2,13%*
15	7,12%		
16	7,29%		
17	7,49%		
18	7,83%*		

*échantillons testés en rhéo-SAXS

Les mesures de viscosité ont été réalisées en imposant une vitesse de cisaillement à température ambiante, variant de 2000 s^{-1} à 10 s^{-1} puis de 10 s^{-1} à 2000 s^{-1} avec cinq points par décade. Un rhéomètre MCR 501 (Anton Paar) et une géométrie Couette ont été utilisés. L'entrefer entre les deux cylindres est de $500 \mu\text{m}$.

3.1.2. Comportement sous écoulement

Un fluide peut avoir un comportement à l'écoulement très différent en fonction de sa microstructure, sa concentration, son cisaillement [141] ... La figure 3. 1 présente les principales lois de comportement rencontrées. La contrainte de cisaillement τ est reliée à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et à la viscosité η par la relation :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equation 3. 1}$$

- Un fluide est dit newtonien quand sa viscosité est indépendante du cisaillement $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = cste$ (figure 3. 1 a).

- Un fluide est rhéofluidifiant quand sa viscosité diminue avec le cisaillement imposé (figure 3. 1 b). On peut décrire son comportement par une loi de puissance du type : $\tau = K \dot{\gamma}^n$, où K est une constante appelée coefficient de consistance et n l'indice d'écoulement ($n < 1$). Ce comportement est fréquent et intervient entre autre dans le cas de particules qui s'alignent sous l'effet de la vitesse du cisaillement. On rencontre également ce phénomène lorsque la structure du matériau est modifiée sous l'effet du gradient de vitesse (destruction par rupture de liaison etc...).
- La limite de la loi de puissance intervient quand le fluide présente des régions de comportement newtonien à grandes et faibles vitesses de cisaillement. Entre ces deux régions, le comportement est rhéofluidifiant (figure 3. 1 c).
- Un fluide est dit à seuil lorsqu'il s'écoule à partir d'une certaine valeur de contrainte seuil τ_0 (figure 3. 1 d). On rencontre, par exemple, ce comportement pour des fluides possédant un réseau tridimensionnel. Le seuil d'écoulement correspond à l'énergie nécessaire pour casser ce réseau. Plusieurs modèles permettent de décrire ce comportement comme le modèle d'Herschel-Bulkley, couramment utilisé : $\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$.

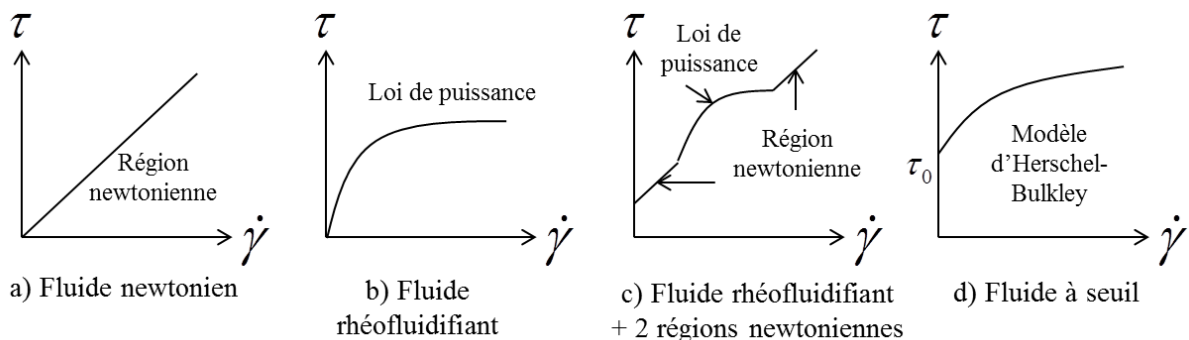


Figure 3. 1 : Lois de comportement générales à l'écoulement des fluides

On retrouve ces différents comportements pour les trois suspensions étudiées en fonction de la concentration. La figure 3. 2 présente trois exemples de concentrations dans les trois solvants. Dans l'eau, pour des faibles concentrations comme $\Phi_v = 3,82\%$, la dispersion suit un comportement newtonien. A plus fortes fractions volumiques, l'écoulement devient rhéofluidifiant, puis à seuil pour des systèmes plus concentrés. Dans l'éthanol et le tert-butanol, le comportement newtonien est plus difficilement observé ; les dispersions deviennent très rapidement rhéofluidifiantes même à faibles fractions volumiques. La plage de vitesse de cisaillement est sans doute un peu trop restreinte (10 s^{-1} à 2000 s^{-1}) pour pouvoir observer les deux domaines newtoniens. On remarque seulement l'amorce d'une région newtonienne à faible vitesse de cisaillement (plus visible en échelle log/log, non présenté

ici), avec un domaine de transition d'une loi de puissance à un domaine newtonien. Le seuil d'écoulement apparaît également très tôt pour les suspensions « éthanol » et « tert-butanol ».

Pour toutes les concentrations et solvants, les rhéogrammes ont été modélisés à l'aide d'une loi de puissance du type $\tau = K \dot{\gamma}^n$ et d'un modèle d'Herschel-Bulkley $\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$ dès l'apparition d'un seuil d'écoulement. Les lois de puissance ont été appliquées uniquement sur les domaines de rhéofluidification des dispersions présentant le profil b et c de la figure 3. 1. Les paramètres d'écoulement (la contrainte seuil τ_0 , l'indice d'écoulement n , le coefficient de consistance K) ont été calculés et reportés sur la figure 3. 3. L'indice d'écoulement varie entre 0 et 1. $n = 1$ indique un comportement newtonien, et $n < 1$ un comportement rhéofluidifiant. L'apparition d'une contrainte seuil indique le passage du sol au gel. La transition sol-gel intervient à une fraction volumique $\Phi_v = 6,95\%$ pour l'eau, $\Phi_v = 2,79\%$ pour l'éthanol, $\Phi_v = 0,79\%$ dans le cas du tert-butanol. Alors que dans l'eau, l'indice d'écoulement diminue continuellement de 1 à 0,2, la dispersion dans le tert-butanol devient rhéofluidifiante très rapidement. On observe de même une augmentation rapide du coefficient de consistance pour le tert-butanol, plus lente dans le cas de l'eau. L'évolution de l'indice d'écoulement et de la consistance pour l'éthanol est un peu différente et singulière. Avant la transition sol-gel ($\Phi_v = 2,79\%$), n diminue et K augmente avec la fraction volumique. Après la transition, les valeurs stagnent et ne suivent plus cette tendance. Pour ces concentrations, le gel pourrait glisser sur les parois de la géométrie et fausser les mesures de rhéologie (en sous-estimant la viscosité [141]).

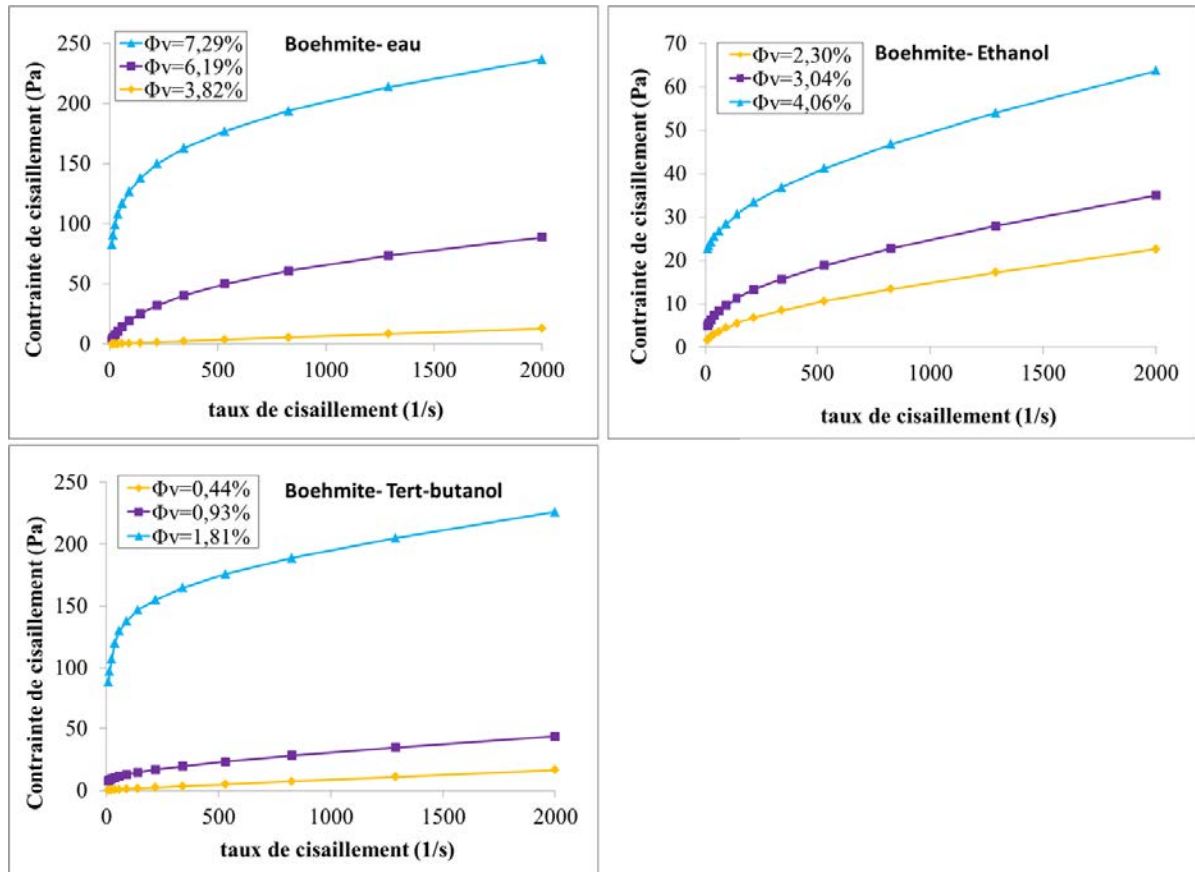


Figure 3. 2 : Rhéogrammes des dispersions de boehmite dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol pour trois concentrations.

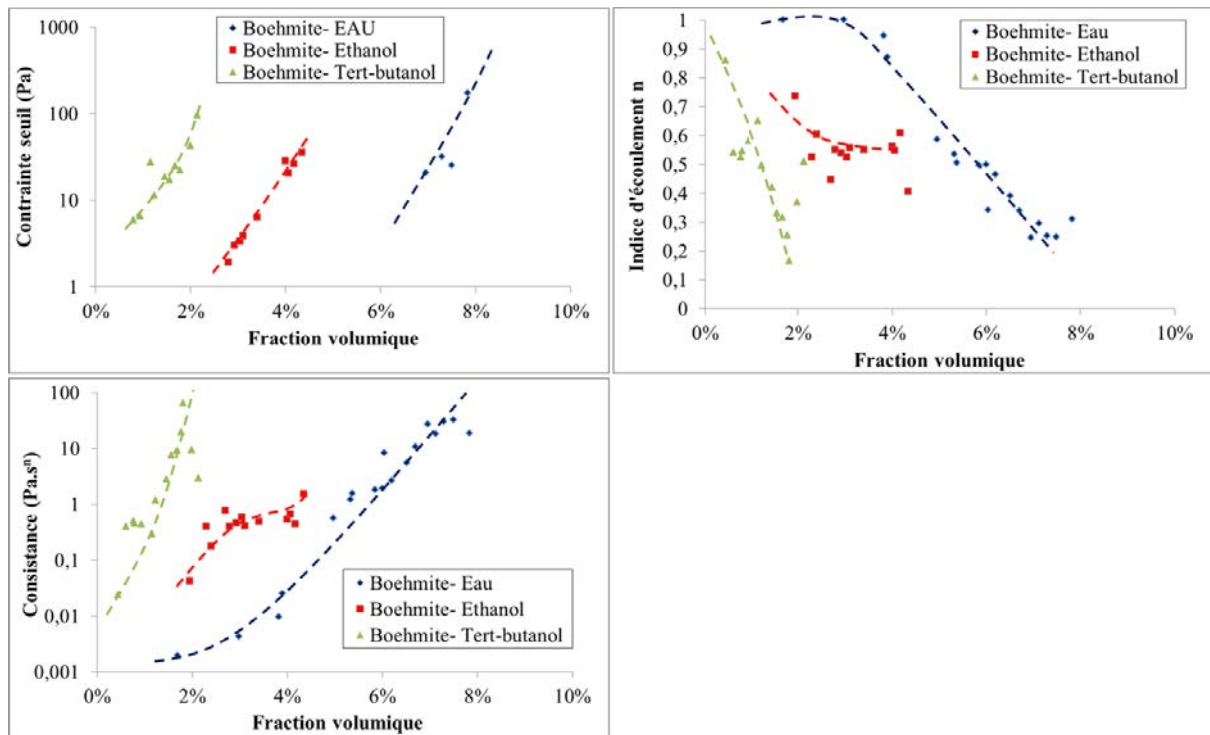


Figure 3. 3 : Paramètres d'écoulement en fonction de la fraction volumique, calculés pour les dispersions de boehmite dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol.

3.1.3. Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique

La figure 3. 4 présente les résultats de viscosité relative (viscosité de la suspension rapportée à la viscosité du solvant seul) en fonction de la fraction volumique pour les différentes suspensions de boehmite dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol pour les cisaillements les plus extrêmes (10 s^{-1} et 2000 s^{-1}). Les flèches bleues représentent les fractions volumiques de transition sol-gel identifiées précédemment.

A faible cisaillement (figure 3. 4 a), la divergence de viscosité se produit à plus faible fraction volumique pour le tert-butanol ($\Phi_v \approx 1,5\%$), puis l'éthanol ($\Phi_v \approx 3\%$) et enfin l'eau ($\Phi_v \approx 7\%$). Cette divergence de viscosité témoigne du passage d'un sol à un gel. Hasan et al. [104] propose une représentation schématique de l'effet des propriétés de la suspension sur la viscosité relative (figure 3. 5). La viscosité d'une suspension de particules dépend de la viscosité de la phase continue, de la taille, forme, polydispersité, concentration des particules, leur solvation, des interactions entre particules, entre autres. D'après ce schéma, plus les particules sont anisotropes et/ou agrégées plus la viscosité diverge rapidement. La polydispersité en taille est également un paramètre à ne pas négliger : plus un système est polydisperse, plus la divergence de viscosité se produit à des fortes fractions volumiques. Le déplacement de la transition sol-gel vers les plus faibles fractions volumiques de l'eau vers le tert-butanol montre qu'il existe probablement une différence de la taille, la forme, la distribution en taille des particules et/ou des propriétés de surface de la boehmite en fonction du solvant considéré.

A plus fort cisaillement (figure 3. 4 b), la viscosité relative des suspensions diminue fortement, caractéristique du comportement rhéofluidifiant des dispersions. La divergence de viscosité se produit un peu plus tardivement qu'à plus faible cisaillement. La courbe de viscosité de l'éthanol semble s'approcher de la courbe de viscosité de l'eau.

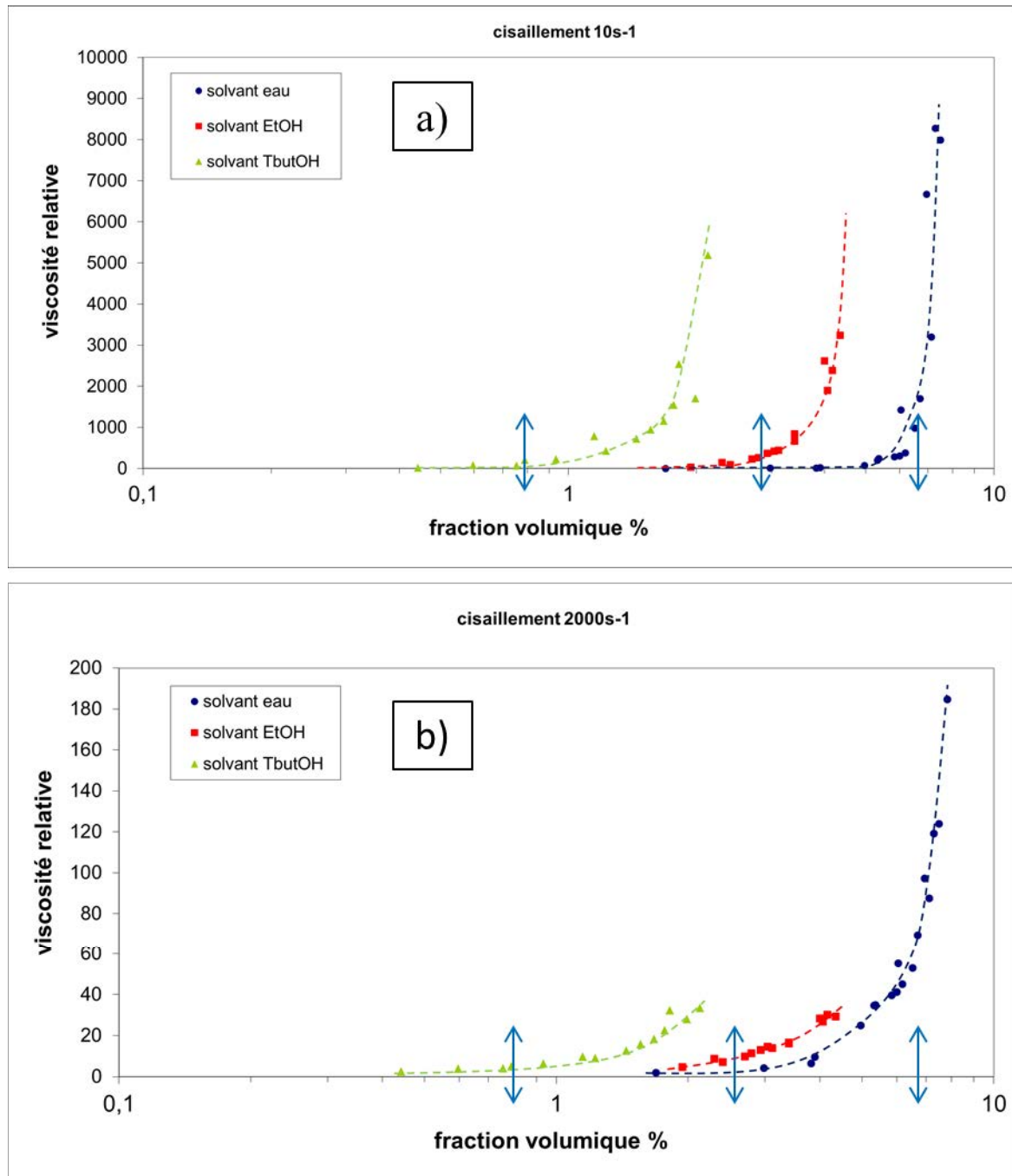


Figure 3. 4 : Viscosité relative (viscosité de la suspension/viscosité du solvant) en fonction de la fraction volumique de boehmite Pural SB3 et du solvant pour un cisaillement de 10 s^{-1} (a) et de 2000 s^{-1} (b). Les courbes en pointillés sont un guide pour l'œil. Les flèches représentent la fraction volumique de transition

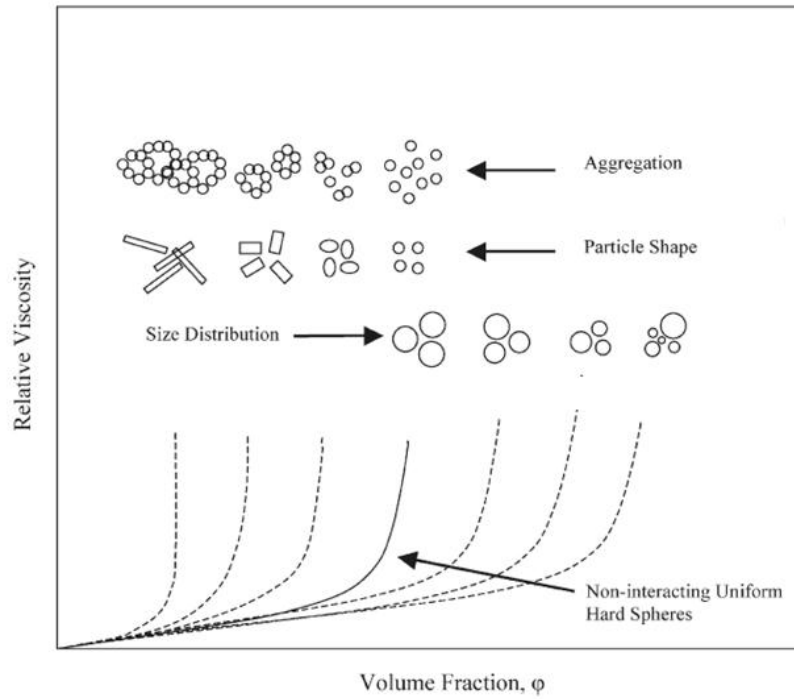


Figure 3. 5 : Représentation schématique de l'effet des propriétés de la suspension sur la viscosité relative de suspensions colloïdales [104]

En fonction du solvant utilisé, le comportement de la dispersion s'avère très différent. Alors que les trois systèmes ont un comportement rhéofluidifiant très marqué, la transition sol-gel intervient à des concentrations de plus en plus faibles par passage de l'eau aux alcools. Avec le tert-butanol, la transition sol-gel s'opère à des fractions volumiques extrêmement faibles, inférieures à 1%. Or pour des particules sphériques monodisperses en interaction de cœur dur, la transition apparaît à des fractions volumiques de 64%. Dans la méthode des volumes exclus (partie 1.4.3.1), on se ramène au cas de sphères dures en inscrivant l'agrégat dans une sphère d'habillage (système effectif) de rayon équivalent R_{eff} (figure 1. 28). La transition sol-gel effective ϕ_{eff} est donc égale à 64% (sphères dures) et est reliée à la fraction volumique réelle Φ et au rayon réel R par [142]:

$$\phi_{eff} = \phi \left(\frac{R_{eff}}{R} \right)^3 \quad \text{Equation 3. 2}$$

Comme pour tous nos systèmes $\phi \ll \phi_{eff}$, alors $R_{eff} > R$. Le solvant semble donc imposer une structuration des particules en suspension particulière, privilégiant la formation d'objets plus gros et aérés dans les alcools.

Cette première analyse nous permet d'appréhender d'un point de vue très macroscopique les phénomènes en jeu. Dans la suite de notre étude, nous chercherons donc à répondre aux questions suivantes :

- *Comment les particules de boehmite se structurent dans ces solvants au repos ?*
- *Que deviennent ces macrostructures sous cisaillement ?*

C'est au travers d'une étude couplant les techniques de diffusion du rayonnement en statique et sous cisaillement que nous affinerons notre connaissance de ces systèmes.

3.2. Structure des agrégats en statique

Après avoir vu macroscopiquement que la structuration des suspensions est différente suivant le solvant de dispersion, nous chercherons à décrire plus précisément les tailles, formes et polydispersité des entités formées.

3.2.1. Approche par la diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le rayon hydrodynamique R_h des particules a été mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Pour s'affranchir des interactions qui causeraient de la multidiffusion, les suspensions initiales ($\phi_v \approx 0,5\%$) sont diluées dix fois avec le solvant de dispersion. Le tableau 3. 2 présente les tailles des particules dispersées dans nos trois solvants, mesurées par DLS. Dans le tert-butanol, plusieurs temps de relaxation ont été trouvés correspondant, par inversion, à des rayons de particules de l'ordre de 250 nm et du micron. En revanche, dans l'eau, les particules atteignent 16 nm de rayon et 28 nm dans l'éthanol. On voit clairement que le tert-butanol favorise l'agrégation/agglomération en grosses particules, visibles également par microscope optique, alors que l'eau privilégie la formation de petits agrégats. Ce résultat conforte l'étude précédente de rhéologie : le déplacement de la transition sol-gel avec le solvant de dispersion s'accompagne effectivement d'une variation de la taille des particules.

Tableau 3. 2 : Rayons hydrodynamiques des particules dispersées dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol

<i>Solvant de dispersion</i>	<i>Eau</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Tert-butanol</i>
$\langle R_h \rangle$ (nm)	16	28	250-1500

3.2.2. Approche par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Nous venons de voir l'effet du solvant de dispersion sur la taille des particules. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) nous permet de déterminer la taille des agrégats/agglomérats, leur forme et la nature des interactions.

3.2.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés comme dans la partie 3.1.1, c'est-à-dire en redispersant plus ou moins de culot de centrifugation dans le surnageant pour obtenir la fraction volumique voulue. Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec des fractions volumiques diluées (avant la transition sol-gel) pour s'affranchir au maximum des interactions entre particules afin d'observer les objets en suspension. Les fractions volumiques étudiées sont : $\phi_v = 1,8\%$ dans l'eau, $\phi_v = 1,7\%$ dans l'éthanol, $\phi_v = 0,5\%$ dans le tert-butanol et ont approximativement la même viscosité apparente : $\eta = 0.030 \text{ Pa.s}$ à 10 s^{-1} .

3.2.2.2. Procédure de caractérisation et traitement des spectres par SAXS-USAXS

Plusieurs ouvrages décrivent la théorie de la diffusion de rayonnements aux petits angles [143-146], nous ne décrivons ici que les notions basiques qui nous serviront à traiter et interpréter nos données. L'Annexe C décrit le principe de la technique.

L'intensité diffusée I s'exprime en fonction du vecteur d'onde q par :

$$I(q) = \phi \Delta \rho^2 F(q) S(q) \quad \text{Equation 3. 3}$$

Où ϕ représente la fraction volumique, $\Delta \rho$ le terme de contraste, $F(q)$ le facteur de forme qui renseigne sur la forme et la taille des particules et $S(q)$ le facteur de structure, qui prend en compte les corrélations de position liées aux interactions entre particules. En régime dilué, on considère que les particules n'interagissent pas, donc $S(q)=1$. Ainsi :

$$F(q) = \frac{I(q)}{\phi \Delta \rho^2} \quad \text{Equation 3. 4}$$

Le vecteur d'onde q est une sonde spatiale de mesure dont le module est inversement proportionnel à l'échelle de mesure. Ainsi, pour décrire des objets de plus en plus agrégés, il est nécessaire de descendre à de très petites valeurs de q . Les échantillons ont donc été caractérisés en SAXS (Small Angle X-ray Scattering) à IFPEN sur une gamme de valeurs de q s'étendant de $5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ à 4 nm^{-1} . Les dispersions dans l'eau et l'éthanol ont été caractérisées en plus en USAXS (Ultra-

Small Angle X-ray Scattering) au CEA/LIONS permettant d'étendre la gamme de valeurs de q jusqu'à $6 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Le principe de la technique USAXS est présenté par ailleurs [147]. L'échantillon au tert-butanol n'a pas pu être caractérisé en USAXS car le temps d'acquisition étant de plusieurs heures, les grosses particules ont tendance à sédimenter dans le fond de la cellule.

Une fois l'acquisition faite, la diffusion du porte-échantillon (capillaire de verre (SAXS) et cellule en kapton (USAXS)) est soustraite du signal brut pour n'avoir que la contribution de l'échantillon. L'intensité est normalisée par rapport à l'épaisseur de l'échantillon (mise à l'échelle absolue, $I(q)$ en cm^{-1}). Puis, l'intensité est renormalisée par rapport à la fraction volumique et à la différence de contraste $\Delta\rho$ entre la boehmite et le solvant pour avoir le facteur de forme. La valeur de la densité de longueur de diffusion ρ pour un composant n peut être calculée car elle ne dépend que de la composition de la phase :

$$\rho_n = \frac{1}{v} \left(\sum_i n_i Z_i \right) \rho_e \quad \text{Equation 3. 5}$$

Où v représente le volume sur lequel les longueurs de diffusion de chaque atome sont moyennées, ρ_e est la longueur de diffusion d'un électron ($= 2,81 \times 10^{-13} \text{ cm}$), Z_i le nombre d'électrons de l'atome i du composant, n_i le nombre d'atome i dans le volume v . Ainsi, le terme de contraste entre la boehmite et le solvant se calcule par :

$$\Delta\rho^2 = \rho_e^2 (d_{e,boehmite} - d_{e,solvant})^2 \quad \text{Equation 3. 6}$$

Avec $d_{e,boehmite}$ et $d_{e,solvant}$ les densités électronique de la boehmite et du solvant respectivement.

On trouve donc les termes de contrastes suivants pour nos trois échantillons :

Tableau 3. 3 : Valeurs des termes de contraste

<i>Terme de contraste</i>	<i>Boehmite-Eau</i>	<i>Boehmite-Ethanol</i>	<i>Boehmite-Tert-butanol</i>
$\Delta\rho^2 \times 10^6 (\text{nm}^{-4})$	2,65	3,29	3,31

La renormalisation des spectres par la fraction volumique et le terme de contraste nous permet de comparer nos échantillons préparés à des concentrations et dans des solvants différents.

3.2.2.3. Lois caractéristiques

Les spectres USAXS-SAXS renormalisés par la fraction volumique et le terme de contraste sont présentés sur la figure 3. 6. Le recouvrement des spectres USAXS et SAXS est parfait validant les acquisitions en échelle absolue. Les spectres peuvent se décomposer en trois domaines distincts en fonction de la valeur de q [143, 144]. Les bornes de ces domaines varient en fonction de l'échantillon considéré. Pour plus de clarté, nous avons représenté dans l'insert de la figure 3. 6, la décomposition en domaines du spectre de la boehmite dispersée dans l'éthanol seulement.

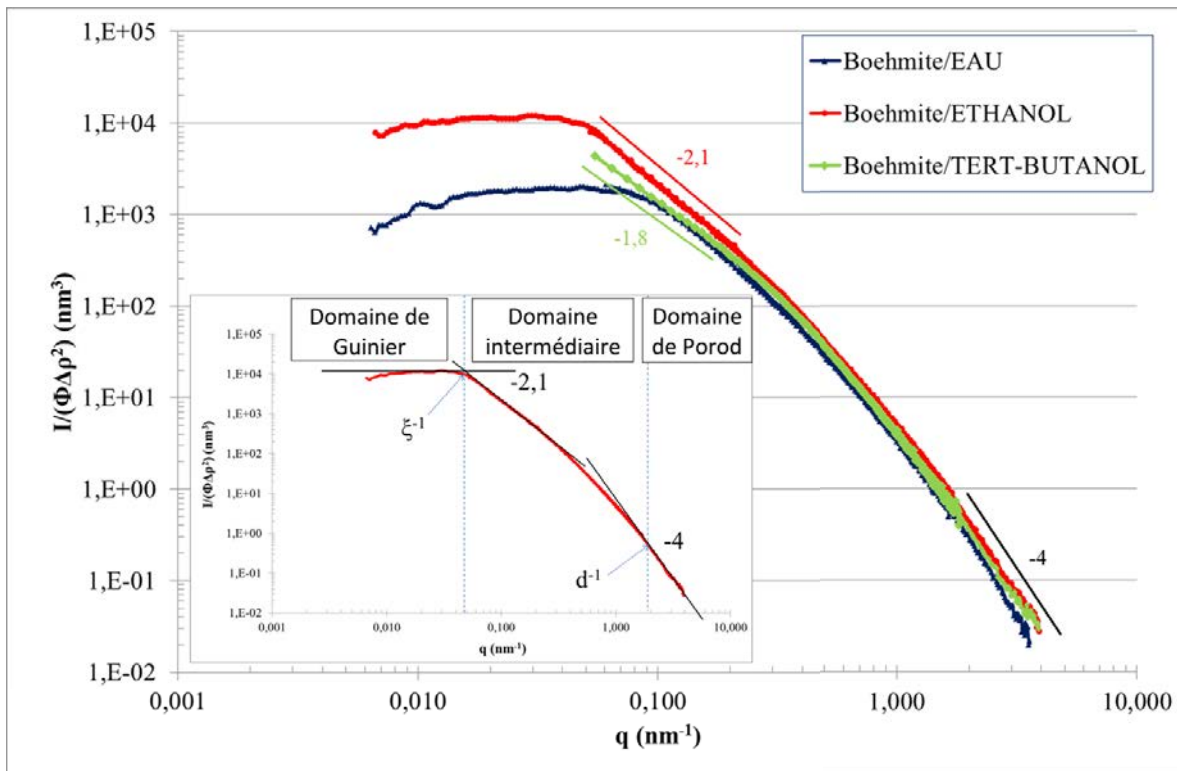


Figure 3. 6 : Spectres USAXS-SAXS de boehmite dans l'eau ($\Phi_v = 1,8\%$), l'éthanol ($\Phi_v = 1,7\%$) et le tert-butanol ($\Phi_v = 0,5\%$) renormalisés par le terme de contraste et la fraction volumique.

Ces trois domaines correspondent aux ruptures de pente identifiées sur les spectres. On distingue :

- Le *domaine de Porod*, s'étendant de q_{\max} à d^{-1} correspondant à l'inverse d'une taille caractéristique du système. A ces grandes valeurs de q , on observe les petites distances par rapport à la taille de la particule. Ce domaine est caractéristique d'une interface nette entre la particule et le solvant. L'intensité obéit à la loi de Porod qui prévoit la décroissance de l'intensité diffusée avec une pente caractéristique de -4 (en échelle logarithmique):

$$I_{Porod}(q) = \Delta\rho^2 \frac{2\pi S}{q^4 V} \quad \text{Equation 3. 7}$$

Où S est l'aire totale des interfaces, V le volume irradié.

- Le *domaine intermédiaire*, de d^{-1} à ξ^{-1} , de pente variable en fonction des échantillons. Ce domaine est sensible au facteur de forme de la particule.
- Le *domaine de Guinier*, de ξ^{-1} (inverse d'une taille caractéristique du système telle que $\xi > d$) à q_{\min} , où l'intensité est pratiquement constante, de pente nulle. A ces petites valeurs de q , on décrit des échelles de taille de l'ordre de grandeur de la taille caractéristique de la particule. Dans ce domaine, il est possible de déterminer la taille caractéristique, ou rayon de giration R_g , de la particule si elle est inférieure à $\frac{2\pi}{q_{\min}}$, par l'approximation de Guinier :

$$I_{\text{guinier}}(q) = I_0 \exp\left(-\frac{q^2 \langle R_g \rangle^2}{3}\right) \text{ avec } qR_g < 1 \quad \text{Equation 3. 8}$$

Avec I_0 l'intensité à $q=0$ et $\langle R_g \rangle$ est la moyenne en Z de R_g (moyenne favorisant largement les grandes tailles).

Toutes les courbes se superposent jusqu'aux valeurs de $q \approx 0,4 \text{ nm}^{-1}$ pour tous les échantillons. La rupture de pente se produit aux mêmes valeurs de $q \approx 0,2 \text{ nm}^{-1}$. Cette valeur de q qui sépare le domaine de Porod du domaine intermédiaire est relative à la plus petite taille caractéristique, ou longueur de corrélation, des particules élémentaires [145]. Dans l'espace direct, cela correspond à une dimension d d'environ 3 nm ($q = \frac{2\pi}{d}$) qui concorde parfaitement avec la valeur de l'épaisseur d'une cristallite identifiée sur la Pural SB3 par DRX (tableau 2. 8) et microscopie (figure 2. 2). L'épaisseur de la cristallite ne varie donc pas suivant le solvant de dispersion. Comme les courbes se superposent jusqu'à $q \approx 0,4 \text{ nm}^{-1}$, l'organisation des objets est donc identique sur une échelle de taille supérieure à la particule élémentaire et inférieure à la taille de l'agrégat. C'est à une échelle de la particule plus grande que les différences apparaissent, à partir des valeurs de q inférieures à $q \approx 0,4 \text{ nm}^{-1}$. Dans le domaine intermédiaire, le signal de la boehmite dans l'éthanol présente une pente fractale de -2,1 et de -1,8 dans le tert-butanol. En revanche, dans l'eau, la pente n'est pas franche et correspond plutôt à une évolution continue de la pente de -4 à 0. La transition entre le domaine intermédiaire et le domaine de Guinier se fait à une valeur de $q = \xi^{-1}$ relative à une taille caractéristique du système supérieure à d . Cette longueur de corrélation ξ^{-1} varie en fonction du solvant. Elle diminue de l'eau à l'éthanol. Dans le cas du tert-butanol, le plateau de Guinier n'est pas encore atteint. Ce qui signifie que la taille caractéristique du système dans l'espace direct augmente de l'eau à l'éthanol et au tert-butanol. Nous verrons dans le paragraphe suivant comment ξ^{-1} est déterminée.

Ces premières observations semblent être en accord avec les résultats obtenus par d'autres techniques de caractérisation et nous permettent d'aller plus loin dans la description de la forme et de

la taille des agrégats/agglomérats *via* l'analyse fine des pentes fractales et le calcul des longueurs de corrélation.

3.2.2.4. Longueurs de corrélation et volumes des agrégats/agglomérats

La longueur de corrélation d^{-1} est relative à la plus petite taille de la cristallite et ne varie pas d'un échantillon à l'autre. En revanche, la longueur de corrélation ξ^{-1} , qui est relative à une taille d'agrégat, change sensiblement et est reliée au rayon de giration R_g et à la dimension fractale D par l'équation suivante pour un agrégat fractal :

$$\xi^2 = \frac{2R_g^2}{D(D+1)} \quad \text{Equation 3. 9}$$

Le rayon de giration se rapproche du rayon strict de la particule mais correspond plus formellement au rayon d'une sphère qui aurait le même moment d'inertie. Le rayon de giration renferme en plus de l'information sur la taille, une information sur la géométrie de l'entité. L'expression du rayon de giration a été explicité pour quelques formes de particules en fonction de ses paramètres géométriques [143]. A défaut d'information sur la forme exacte des agrégats/agglomérats, nous calculerons le rayon de giration qui nous donnera une estimation du rayon de l'agrégat sphérique que nous comparerons aux rayons hydrodynamiques trouvés par DLS. La détermination de R_g se réalise en faisant correspondre la fonction de l'équation 3.8 à nos données.

L'extrapolation du régime de Guinier à $q = 0$ permet de calculer le volume v d'un agrégat. Pour des régimes dilués et sans interaction, la moyenne en poids de v s'exprime par :

$$\langle v \rangle = \frac{I_0}{\phi \Delta \rho^2} \quad \text{Equation 3. 10}$$

Connaissant le volume d'une cristallite de Pural SB3 ($3,18 \times 10,32 \times 11,54 = 3,78 \times 10^2 \text{ nm}^3$ cf tableau 2. 8), il est possible d'estimer le nombre de particules élémentaires par agrégat.

Le tableau 3. 4 rassemble les valeurs des rayons de giration, volume des agrégats et nombre de cristallites. Le signal de la boehmite dispersée dans le tert-butanol n'a pas atteint le plateau de Guinier, il n'est pas possible de calculer la taille et le volume des agrégats. Cela signifie que le diamètre de

l'agrégat dans ce solvant est supérieur à $\frac{2\pi}{q_{\min \text{ SAXS}}} = 114 \text{ nm}$, ce qui est cohérent avec le rayon

hydrodynamique très important (de l'ordre du micron) trouvé en DLS. En revanche, dans l'eau, les agrégats ont un rayon de giration de 14 nm et sont formés d'une dizaine de cristallites. L'éthanol favorise l'aggrégation des particules formant un agrégat moyen de rayon 28 nm de rayon constitué

d'une trentaine de cristallites. Les tailles trouvées par SAXS sont en bon accord avec celles trouvées par DLS (tableau 3. 2).

La décroissance de l'intensité diffusée à très petites valeurs de q , visible notamment sur le système boehmite-eau, témoigne de la présence d'interactions répulsives entre agrégats. Ainsi, l'analyse du facteur de forme est un peu biaisée par un résidu de facteur de structure. On peut alors parler de rayon de giration apparent qui ne devrait pas être trop éloigné de la valeur réelle de R_g comme en témoigne la faible différence entre le rayon de giration trouvé et le rayon hydrodynamique. Pour s'en affranchir et déterminer clairement le facteur de forme, il faut diluer encore plus les dispersions. Des suspensions de fractions volumiques $\Phi_v \approx 10^{-4}$ ont été préparées. Malheureusement, plus les suspensions sont diluées et moins le signal est important. Or la technique de diffusion aux bas angles sur le montage USAXS, appelé Bonse-Hart, nécessite que l'échantillon diffuse suffisamment car le faisceau est réfléchi successivement sur deux cristaux parallèles pour améliorer sa collimation, ce qui entraîne une perte conséquente d'intensité. A défaut d'accès à d'autres techniques (SLS Static Light Scattering par exemple) nous permettant de décrire la matière sur une échelle de taille plus importante et à des faibles concentrations, nous ne chercherons pas à extraire les facteurs de forme et de structure, en restant qualitatif.

3.2.2.5. Modélisation des spectres USAXS-SAXS

La comparaison des données expérimentales à des courbes calculées pour des particules modèles de formes géométriques connues (sphères, disques, plaquettes...), nous permet de remonter aux caractéristiques géométriques de l'agrégat. Sous réserve d'hypothèses de départ, le but est de faire correspondre au mieux les courbes expérimentales à un modèle en faisant varier les paramètres géométriques du modèle (longueurs, polydispersité, fraction volumique...). Le logiciel SANS View [148] nous permet de modéliser simplement nos données de SAXS. Afin d'orienter la modélisation, des hypothèses doivent être faites :

Hypothèses pour le système boehmite-eau :

- L'agrégat est sous forme plaquettaire (MET, MEB, biréfringence optique cf 3.3.1).
- L'épaisseur de la plaquette est de 3 nm (DRX, MET).
- La fraction volumique est imposée à 1,8%.
- Les données sont simulées entre $q = 0.03 \text{ nm}^{-1}$ et $q = 4 \text{ nm}^{-1}$.
- La densité de longueur de diffusion de la boehmite est de $2,57 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ et celle de l'eau de $9,4 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$.

Les paramètres variables sont la longueur, la largeur, l'épaisseur de l'agrégat et sa polydispersité sur ces trois dimensions. La modélisation se fait par minimisation de χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{N - \alpha} \left(\frac{I_{\text{exp}}(q_i) - I_{\text{mod}}(q_i)}{dI(q_i)} \right)^2 \quad \text{Equation 3. 11}$$

Où I_{exp} et I_{mod} correspondent à l'intensité expérimentale et modélisée respectivement, dI l'erreur expérimentale sur la mesure d'intensité, N le nombre de points expérimentaux du spectre, α le nombre total de paramètres d'ajustement.

La figure 3. 7 montre les résultats de la modélisation de l'intensité de la boehmite dans l'eau en fonction de la polydispersité sur l'épaisseur.

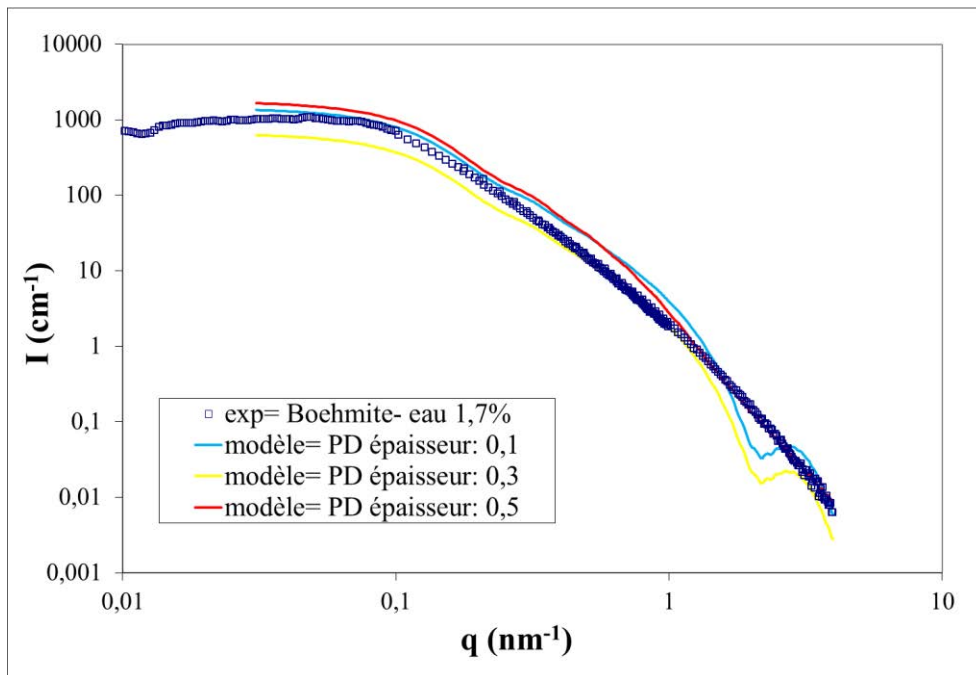


Figure 3. 7 : Spectres d'USAXS-SAXS simulés avec variation de la polydispersité sur l'épaisseur pour le système boehmite-eau comparativement au spectre expérimental

Plus la polydispersité sur l'épaisseur est importante, plus les oscillations observées à grandes valeurs de q s'aplatissent et correspondent au spectre expérimental. La longueur et la largeur obtenues pour ces modèles sont toutes les deux de 32 nm. Faire varier la polydispersité sur la longueur et la largeur n'a quasiment aucune influence sur la forme du spectre (non représenté ici). Ces résultats sont encore en parfait accord avec les valeurs des rayons de giration (diamètre = 28 nm) et hydrodynamique (diamètre = 32 nm) trouvés pour ce système. Seule la modélisation sur ce système a été faite car les deux autres systèmes sont probablement trop polydispersés pour obtenir une modélisation satisfaisante.

3.2.2.6. Dimensions fractales

Le domaine intermédiaire nous donne des informations sur l'organisation des agrégats. Alors que dans l'eau, aucune pente n'est observée dans ce domaine, on trouve une pente de -2,1 pour le système « éthanol » et -1,8 pour le système « tert-butanol ». La présence de ces pentes dans le domaine intermédiaire est typique d'un comportement d'agrégats fractals dont la dimension fractale est la valeur de la pente dans une représentation logarithmique. Un agrégat fractal est un agrégat composé de particules élémentaires assemblées en structure auto-similaire sur une échelle de taille finie (entre d et ξ). La distribution massique M de l'agrégat, inscrit dans une sphère de rayon r , suit une loi de puissance en $M(r) \approx r^{D_f}$. Ainsi, pour un rayon donné, un agrégat de dimension fractale 2,1 a une masse plus importante, et est donc plus dense, qu'un agrégat de dimension fractale de 1,8, qui est plus aéré (figure 3. 8). La dimension fractale peut varier entre $1 < D_f < 3$. En toute rigueur, la pente fractale doit être observée sur au moins une décade de valeurs de q pour que l'on puisse parler d'autosimilarité à différentes échelles. La pente relative au signal de la boehmite dans l'éthanol s'étend sur presque une décade. Dans le cas du système au tert-butanol, la plage de valeur de vecteur de diffusion q sur laquelle s'étend la pente de 1,8 est restreinte car nous n'avons pas de signal pour des valeurs de $q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}$. Il est très probable que la pente s'étende sur une plus large gamme de valeurs de $q < q_{\min}$, justifiant la notion d'invariance d'échelle.

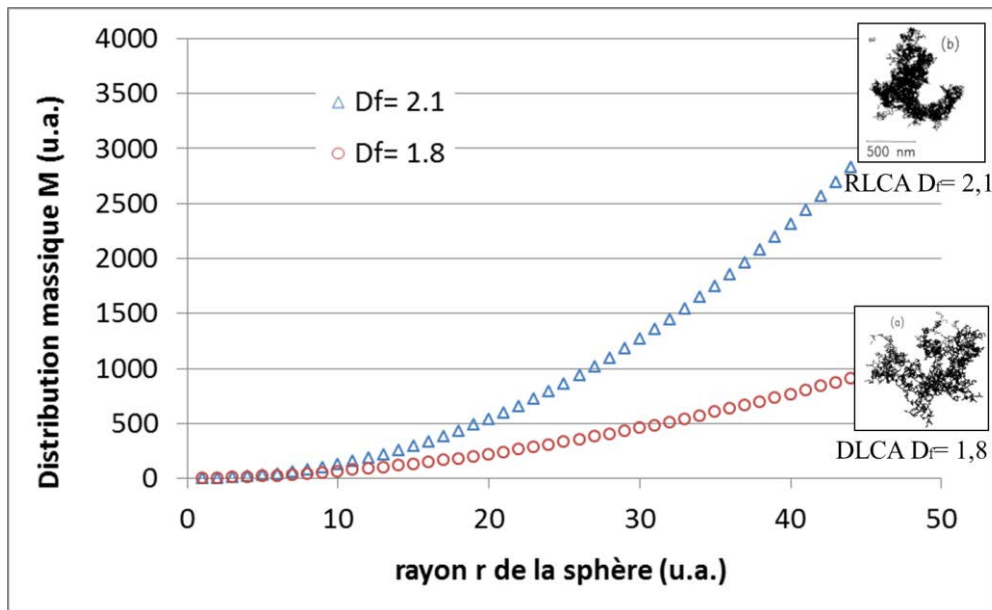


Figure 3. 8 : Distributions massiques calculées en fonction du rayon de l'agrégat pour des dimensions fractales de 2,1 et 1,8. Les images MET sont issues de Weitz et al. [126]

Le tableau 3. 4 récapitule les paramètres trouvés pour les différents systèmes. Un agrégat fractal est très polydisperse, nous considérerons donc les valeurs moyennes des paramètres ci-dessous.

Tableau 3. 4 : Rayons de giration, volumes des agrégats et dimensions fractales des échantillons de boehmites dispersées dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol.

	<i>Boehmite-Eau</i>	<i>Boehmite-Ethanol</i>	<i>Boehmite-Tert-butanol</i>
$\langle R_g \rangle$ (nm)	14,0	28,0	-
$\langle V_{agrégat} \rangle$ (nm ³)	2,5x10 ³	1,7x10 ⁴	-
$\langle N_{cristallites / agrégat} \rangle$	≈ 5-10	≈ 30	-
D _f	-	2,1	1,8

3.2.2.7. Interprétations

Ces valeurs typiques de dimension fractale peuvent être reliées à des modèles qui décrivent la structure et la cinétique d'agrégation. Les particules en dispersion se déplacent par diffusion. Elles finissent par s'agréger plus ou moins en fonction du potentiel d'interaction et de la probabilité de collision. La probabilité γ que deux particules se collent lorsqu'elles s'approchent à une certaine distance est définie par [126] :

$$\gamma \approx e^{-\frac{E_b}{k_b T}}$$

Equation 3. 12

Où E_b représente la barrière d'énergie potentielle, et $k_b T$ l'énergie thermique.

Si $E_b \geq k_b T$, la probabilité de collage est faible ($\gamma \ll 1$) et plusieurs collisions sont nécessaires avant que deux particules se collent. La cinétique d'agrégation est seulement limitée par le temps nécessaire à deux particules pour surmonter la barrière d'activation thermique. Ce processus est appelé RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation). Comme la probabilité de collage est faible, les particules élémentaires peuvent explorer un grand nombre de configurations, et pénétrer plus au cœur de l'agrégat, créant ainsi un agrégat plus dense de dimension fractale plus élevée. Une dimension fractale de 2,1 est typique de ce mécanisme [124, 125].

D'un autre côté, si $E_b \ll k_b T$, la probabilité de collage devient très importante. Dans ce cas, la répulsion entre particules est négligeable, et la cinétique d'agrégation est uniquement limitée par le temps de diffusion des particules. Le processus est dit DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation). La dimension fractale est plus basse et atteint typiquement 1,8 car les particules se

collent irréversiblement dès la première collision et la grande vitesse d'agrégation ne laisse pas la possibilité aux particules de s'ordonner dans l'agrégat [124, 125].

L'abaissement de la barrière d'énergie potentielle serait donc à l'origine de la modification des cinétiques d'agrégation, et impacterait directement la densité et la taille des agrégats. La stabilité des dispersions est due à deux types d'interactions d'après la théorie DLVO : les forces attractives et répulsives.

Les forces électrostatiques (répulsives) sont fonction, entre autre, de la constante diélectrique du solvant *via* la longueur de Debye (équation 1.7). La longueur d'écrantage et la dissociation des ions diminuent avec l'abaissement de la constante diélectrique du solvant. La double couche électrostatique est comprimée à la surface. L'approche entre deux particules (agrégation) est donc favorisée pour des solvants de faible constante diélectrique.

Les forces attractives, quant à elles, sont fonction du milieu de dispersion et sont proportionnelles à l'opposé de la constante de Hamaker [94] (partie 1.4.1). La constante de Hamaker pour une particule dans le vide s'exprime par [149] :

$$A_{H0} = \frac{3}{4} h \nu \alpha^2 \pi^2 q^2 \quad \text{Equation 3. 13}$$

Où α est la polarisabilité d'un atome ou molécule, h est la constante de Planck, ν est la fréquence correspondant au potentiel de première ionisation, q le nombre de molécules par unité de volume de particules.

Les particules dans un milieu liquide ont une force d'attraction plus faible que dans le vide. Le calcul de la constante de Hamaker est relativement complexe. En première approximation, pour des particules 1 dans un milieu de dispersion 2, la constante de Hamaker s'écrit de façon approchée [94, 149] :

$$A_{H12} \approx \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right)^2 \quad \text{Equation 3. 14}$$

Ainsi plus les phases 1 et 2 ont des propriétés proches, plus A_{H12} est petit et donc les forces attractives sont faibles.

La constante de Hamaker dépend de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction et est calculée suivant l'équation [93]:

$$A_H = \frac{3}{4} k_b T \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^2 + \frac{3h\nu}{16\sqrt{2}} \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 1)^{3/2}} \quad \text{Equation 3. 15}$$

Avec ε la constante diélectrique et n l'indice de réfraction du composé (boehmite ou solvant). Le premier terme est la contribution statique, due à la constante diélectrique, le second est la contribution dispersive, dépendant de l'indice de réfraction.

Les différents termes de la constante de Hamaker ont été calculés pour nos systèmes (tableau 1. 3). Les indices de réfraction et les constantes diélectriques ont été pris comme indiqués par le fournisseur. A défaut de données sur la constante diélectrique de la boehmite, celle de la goethite a été utilisée [150]. ν est pris égal à $3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [93]. On remarque que le terme statique est négligeable devant le terme dispersif. La constante de Hamaker ne dépend donc pratiquement que de l'indice de réfraction.

Tableau 1. 3 : Constantes de Hamaker calculées pour la boehmite et les trois solvants

	<i>Constante diélectrique</i>	<i>Indice de réfraction</i>	<i>A_H statique (J)</i>	<i>A_H dispersive (J)</i>	<i>A_H totale (J)</i>
Boehmite	11,1	1,65	$2,15 \times 10^{-21}$	$1,09 \times 10^{-19}$	$1,11 \times 10^{-19}$
Eau	78	1,33	$2,93 \times 10^{-21}$	$3,38 \times 10^{-20}$	$3,68 \times 10^{-20}$
Ethanol	24	1,36	$2,61 \times 10^{-21}$	$3,96 \times 10^{-20}$	$4,22 \times 10^{-20}$
Tert-butanol	12,5	1,39	$2,24 \times 10^{-21}$	$4,56 \times 10^{-20}$	$4,79 \times 10^{-20}$

L'énergie potentielle d'interaction attractive due à la force de Van der Waals entre deux particules sphériques (1) de rayon R dans un milieu (2) peut être approximée par [93] :

$$V_{vdW} = -\frac{R}{12d} \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right)^2 \quad \text{Equation 3. 16}$$

Avec d la distance séparant deux particules, A_1 et A_2 les constantes de Hamaker des particules et du milieu, respectivement.

Le potentiel d'interaction de Van der Waals a été calculé comparativement pour deux particules dispersées dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol (figure 3. 9). On note qu'il est sensiblement plus faible pour la boehmite dans l'eau. Les indices de réfraction des liquides étant très proches, il n'y a cependant pas de gros écarts entre les potentiels.

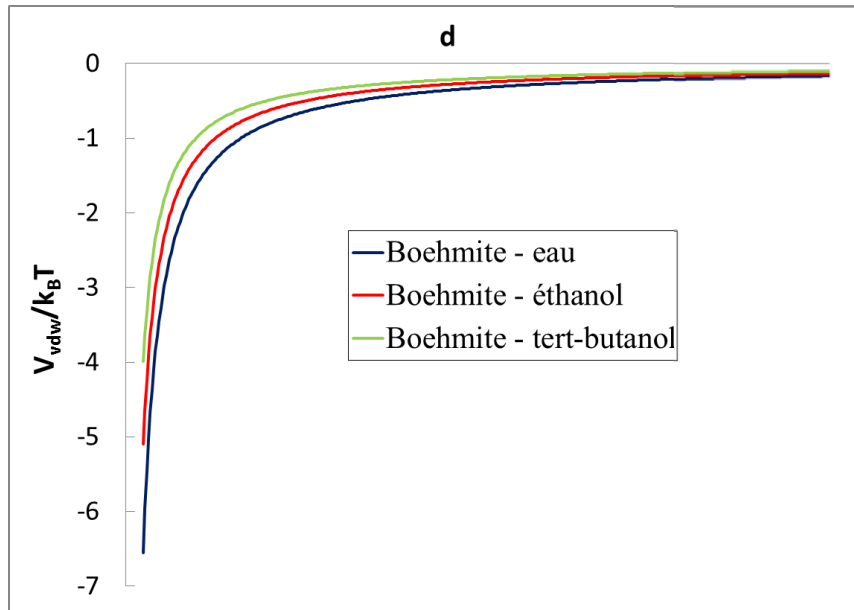


Figure 3. 9 : Potentiels d'interaction de Van der Waals pour deux particules dans les trois solvants

L'abaissement de la barrière de potentiel permettant l'agrégation dans le cas des alcools ne peut donc pas être expliquée par l'augmentation des forces attractives dans le système. L'abaissement des forces répulsives avec les alcools est une première piste d'explication mais ne suffisent pas à expliquer une telle structuration. Ces résultats sont en accord avec Raghavan et al. [116] qui n'observe aucune corrélation évidente entre les forces de Van der Waals et la microstructure des dispersions de silice dans différents solvants organiques. Ces interprétations sont rassemblées sur la figure 3. 10 inspirée de [151].

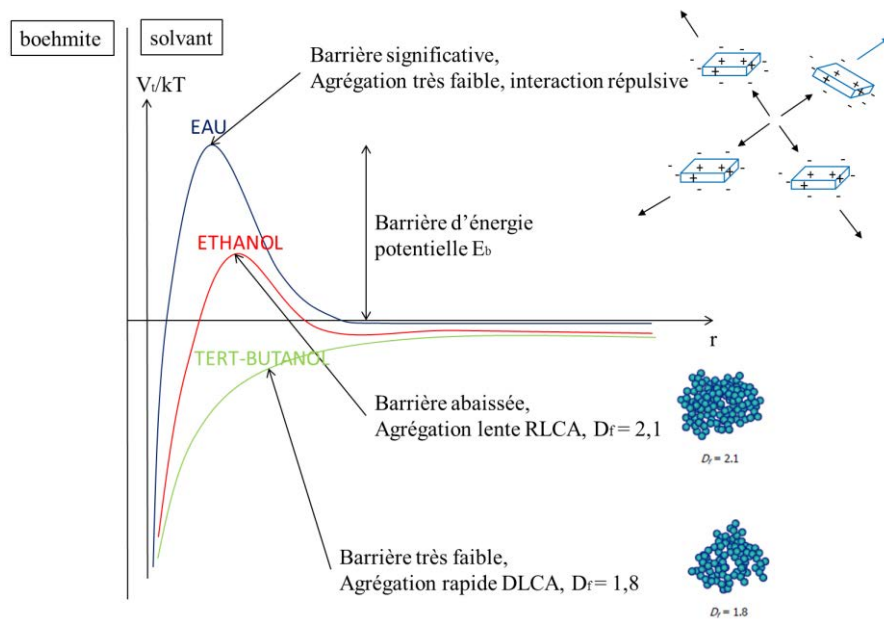


Figure 3. 10 : Schéma de l'énergie potentielle totale V_t en fonction de la distance entre deux particules dans différents solvants (inspiré de [151]). La partie négative du système tert-butanol est une hypothèse.

3.3. Organisation des agrégats sous cisaillement

Les propriétés rhéologiques macroscopiques d'une part et la diffusion du rayonnement en statique d'autre part semblent converger et montrent que la structuration mésoscopique des particules est très différente en fonction du solvant de dispersion. Les entités formées dans le tert-butanol sont plus grosses et lâches et plus petites et compactes dans l'éthanol et l'eau. Il a été mis en évidence, en statique, la formation d'une structure fractale imposée par les alcools. L'agrégation de particules anisotropes moyenne les orientations au sein d'un agrégat. Donc un agrégat fractal a une structure tridimensionnelle isotrope. Dans la suite nous chercherons donc à caractériser la structuration des particules anisotropes de boehmite dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol sous cisaillement en couplant les techniques de rhéologie et de diffusion de rayonnements. Le but est d'étudier l'influence du cisaillement sur l'état d'agrégation et de le relier aux comportements macroscopiques des dispersions.

3.3.1. Biréfringence optique

Dans la partie 3.1, nous avons souligné le comportement rhéofluidifiant des suspensions. Pour des suspensions de sphères dures ou de particules anisotropes chargées, la rhéofluidification provient du changement de microstructure induit par l'écoulement. Afin de réduire la dissipation d'énergie, les particules changent leur microstructure et s'alignent suivant l'écoulement. L'anisotropie générée par l'alignement des particules induit le phénomène de biréfringence, c'est-à-dire que la lumière ne se propage pas de façon isotrope dans toutes les directions. Ces propriétés optiques particulières ont été mises en évidence par des expériences de cisaillement sous polarisation croisée.

3.3.1.1. Description du montage

Le montage consiste en un échantillon placé dans une cellule de cisaillement plan-plan (30 mm de diamètre) dont les parois haute et basse sont transparentes. La cellule de cisaillement est intercalée entre un polariseur et un analyseur croisés et est éclairée par le dessous. Le polariseur permet de sélectionner qu'une direction de propagation de la lumière. L'analyseur est placé à 90° par rapport au polariseur et bloque donc le passage de la lumière en sortie (figure 3. 11 a). Un milieu anisotrope présente deux indices de réfraction différents selon la direction de propagation de la lumière. En conséquence, un rayon de lumière traversant un milieu anisotrope se divise en deux rayons réfractés et polarisés à 90° l'un de l'autre. Au repos, les particules, même de forme anisotrope prises individuellement, sont orientées aléatoirement ce qui en moyenne revient à avoir un matériau isotrope macroscopiquement. Cela ne favorise pas le passage de la lumière suivant une direction privilégiée. La lumière rentre et sort de l'échantillon sans être modifiée : son plan de polarisation est toujours à 90° par rapport à l'analyseur, la lumière ne réapparaît donc pas en sortie du montage (figure 3. 11 b). Sous cisaillement, les particules, si elles sont anisotropes, s'orientent suivant la direction de l'écoulement

pour minimiser la dissipation d'énergie. Ce mouvement d'ensemble des particules à longue distance produit une anisotropie radiale macroscopique : les particules uniformisent leur orientation. Le milieu devenu macroscopiquement anisotrope possède donc des propriétés de biréfringence et fait donc dévier le plan de polarisation de la lumière. L'axe de polarisation de la lumière en sortie de la cellule n'est donc plus orthogonal au plan de polarisation du polariseur : une partie de la lumière sort donc après l'analyseur (figure 3. 11 c). L'extinction se produit seulement quand les particules sont parallèles aux plans de polarisation de l'analyseur et du polariseur. Il en résulte une figure en croix de Malte caractéristique (figure 3. 12). Cette technique de polarisation croisée est couramment utilisée pour caractériser les textures des cristaux liquides [152] mais également pour explorer le diagramme de phase de particules anisotropes comme les argiles [112, 153].

Ainsi, ce montage simple permet de mettre en évidence d'éventuels ordres orientationnels collectifs dans nos systèmes.

Plusieurs fractions volumiques ont été choisies. Trois vitesses de cisaillement ont été testées correspondant à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, 35 s^{-1} , 90 s^{-1} . Dans la cellule de cisaillement plan/plan, le cisaillement a été calculé à un rayon de 15 mm. L'entrefer est de 0,50 mm. Une fois le régime stationnaire atteint, le cisaillement a été arrêté pour observer la relaxation de la biréfringence. L'expérience a été suivie à l'aide d'une caméra dont quelques clichés ci-après (figure 3. 13) ont été extraits.

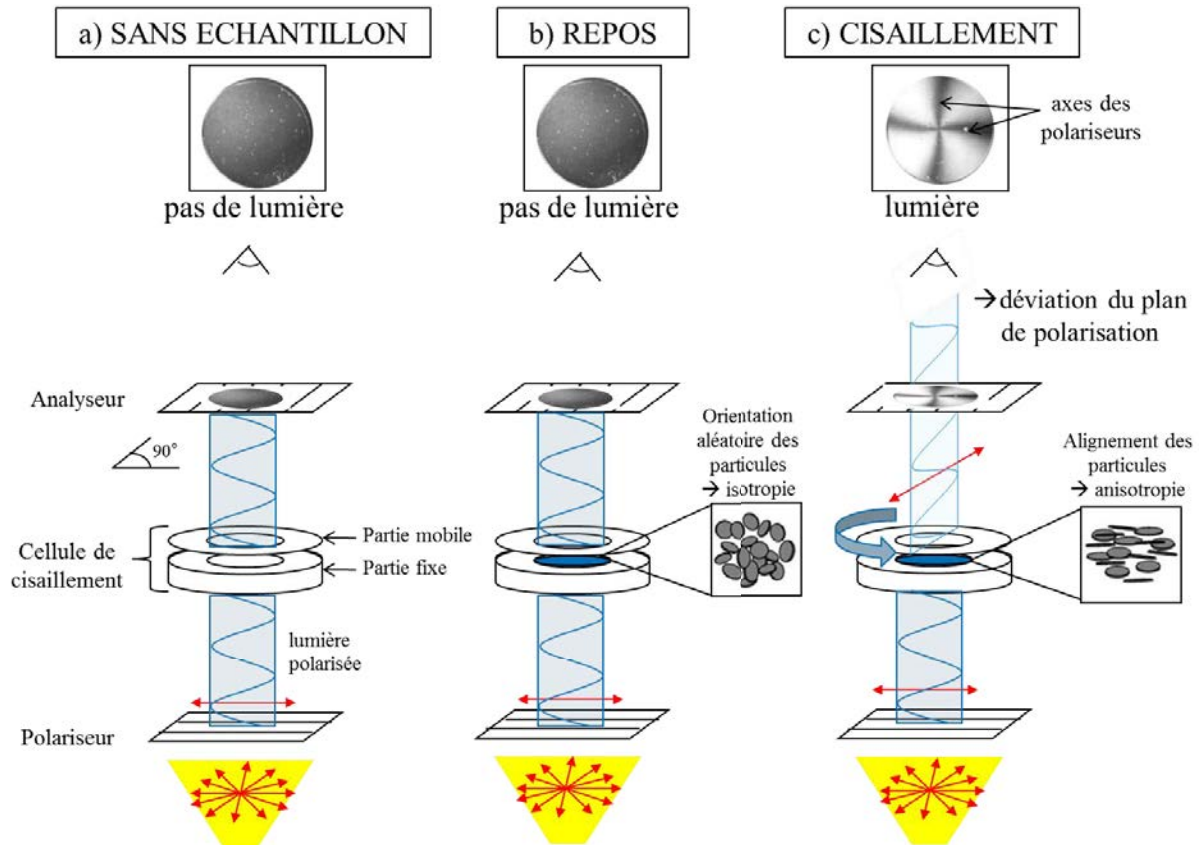


Figure 3. 11 : Schéma de l'expérience de cisaillement sous polarisation croisée

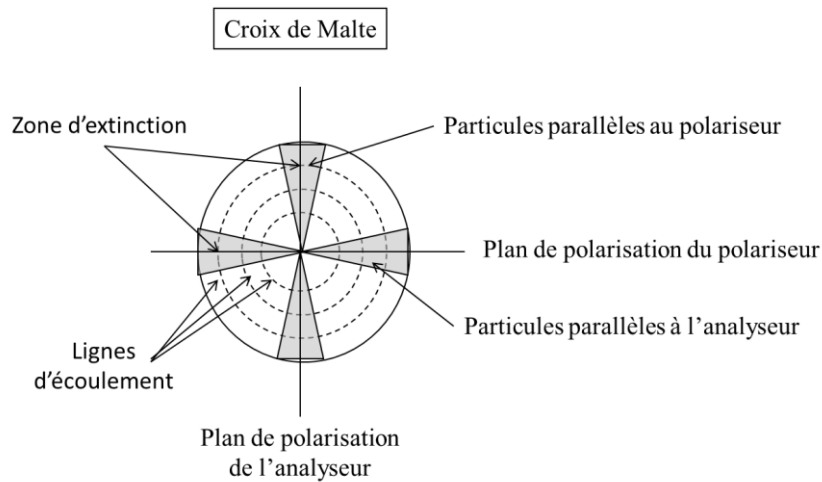


Figure 3. 12 : Illustration de la formation de la croix de Malte sous polarisation croisée

3.3.1.2. Observations optiques

La figure 3. 13 présente quelques photographies prises lors des expériences avant le cisaillement, aux vitesses de cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, 35 s^{-1} , 90 s^{-1} , et après le cisaillement. Une seule fraction volumique représentative par solvant a été présentée ici. Les trois échantillons ont environ la même viscosité relative ($\eta_r \approx 40$). La fraction volumique de la boehmite dans l'eau est avant la transition sol-gel et celles dans les alcools sont après la transition.

On observe la formation immédiate d'une croix de Malte pour le système « eau » dès les premières vitesses de cisaillement, qui se dessine plus nettement en augmentant la vitesse. L'extinction est complète et instantanée dès l'arrêt du cisaillement. Les particules s'orientent dans l'écoulement très facilement, et se désorientent de manière isotrope immédiatement à l'arrêt du cisaillement. Pour le système de particules de boehmite dispersées dans l'éthanol, on détecte la formation d'une croix de Malte à partir de la troisième vitesse de cisaillement (90 s^{-1}). A l'interruption du cisaillement, la croix ne semble pas disparaître. Cela suggère que les particules s'orientent très légèrement sous cisaillement, et que le système relaxe très lentement après sollicitation. En revanche, aucun cisaillement ne semble suffisant pour orienter les particules dans le tert-butanol.

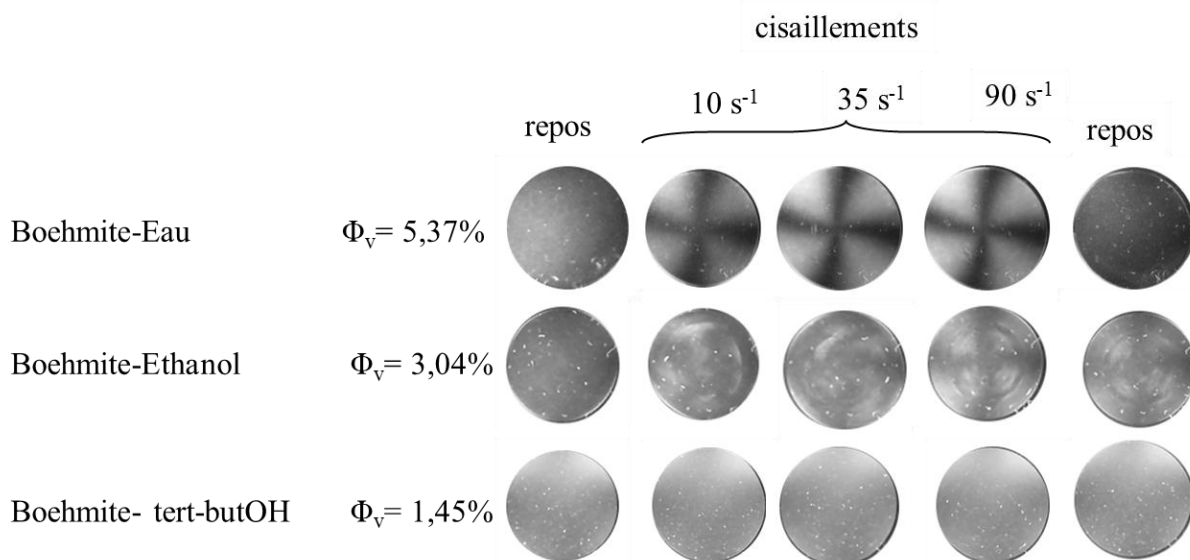


Figure 3. 13 : Clichés des expériences de cisaillement en polarisation croisée pour les suspensions de boehmite dispersée dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol, avant cisaillement, sous trois vitesses de cisaillement et au repos après cisaillement de quelques minutes.

Ces mêmes expériences ont été réalisées sur plusieurs autres échantillons de fractions volumiques présentées dans le tableau 3. 1. Quelle que soit la fraction volumique, aucune biréfringence n'est observée pour les échantillons de boehmite dispersée dans le tert-butanol (figure 3. 14). Une biréfringence légère dans l'éthanol est remarquée témoignant d'un ordre local faible. En revanche, dans l'eau, plus la fraction volumique en particules augmente, plus la biréfringence apparaît à des cisaillements faibles. Avant la divergence de viscosité, la relaxation est immédiate alors qu'après la transition sol-gel, la croix de Malte disparaît de plus en plus tard (figure 3. 14). Dans l'eau, les particules s'orientent donc plus facilement. En concentrant les particules, le système est contraint et le retour à un ordre isotrope n'est plus possible.

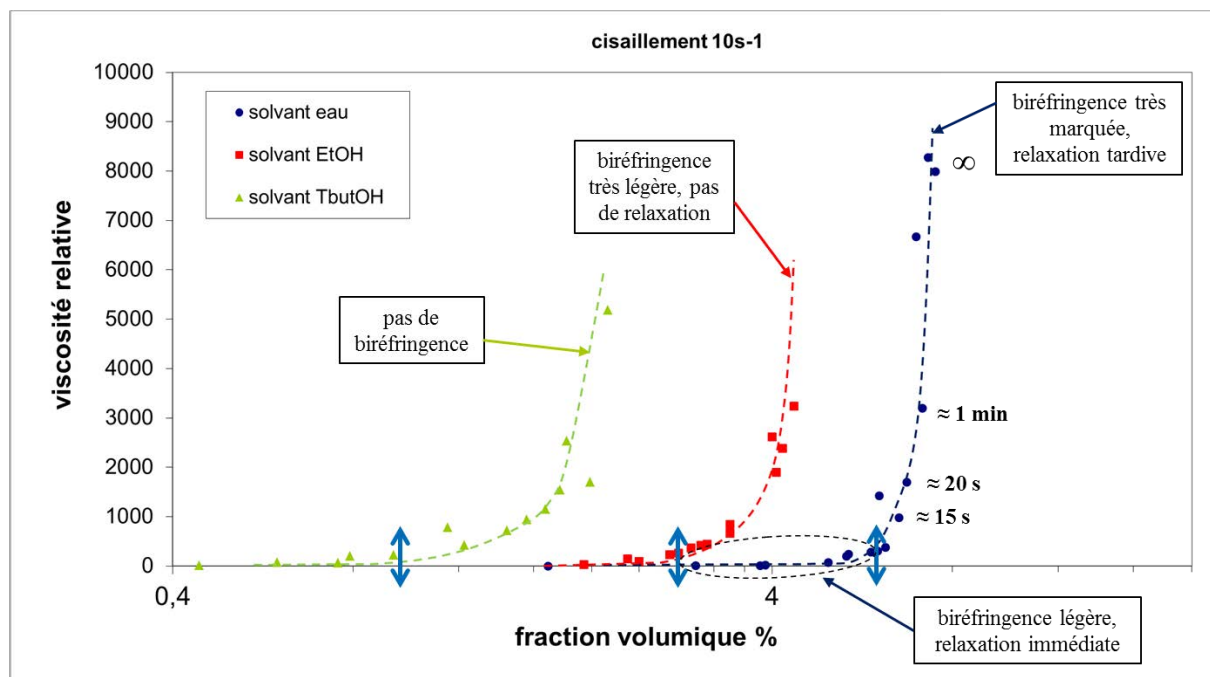


Figure 3. 14 : Viscosité relative en fonction de la fraction volumique de boehmite Pural SB3 dans les solvants pour un cisaillement de 10 s^{-1} . Le comportement biréfringent est reporté. Les flèches bleues indiquent la transition sol-gel.

Ces résultats préliminaires nous renseignent sur les différences d'ordre orientationnel de la boehmite dans les solvants choisis et concordent avec les mécanismes de structuration observés en statique. Les agrégats formés dans l'eau sont petits et anisotropes ; leur orientation sous cisaillement est donc favorisée et uniforme. La dispersion dans un alcool engendre une agrégation/agglomération dont la cinétique, la taille et la densité de la particule semblent dépendre de la nature du solvant. Ainsi, plus l'agrégat/agglomérat est gros et aéré moins il s'oriente sous cisaillement. Dans le tert-butanol, en conséquence d'une cinétique rapide, les agrégats sont orientés aléatoirement dans l'agglomérat rendant tout ordre orientationnel impossible. Dans l'éthanol, la cinétique d'agrégation plus lente favorise la formation d'agrégats plus petits, plus denses, mieux ordonnés et donc privilégie un ordre orientationnel à grande distance plus important sous cisaillement.

3.3.2. Description de l'expérience de rhéo-SAXS

Les expériences de biréfringence ont permis de mettre en évidence un ordre orientationnel macroscopique à grande distance plus ou moins marqué en fonction des solvants et des concentrations. Afin de comprendre l'organisation microstructurale et faire le lien avec les observations macroscopiques, une expérience couplant la diffusion aux petits angles et la rhéologie a été réalisée sur la source de rayonnement synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin, sur la ligne de lumière SWING. Cette source de lumière nous permet de sonder la matière sur des gammes de vecteurs d'onde plus

petites que celles balayées par le SAXS de laboratoire à IFPEN. De plus, le faisceau étant très brillant, la résolution temporelle est de l'ordre de la milliseconde ce qui nous permet de décrire des phénomènes extrêmement rapides.

3.3.2.1. Montage et échantillons analysés

- *Ligne de lumière et cellule de cisaillement*

La figure 3. 15 présente l'intérieur de la ligne de lumière expérimentale équipée du rhéomètre (MCR 501 Anton Paar) intercalé entre l'arrivée du faisceau et le détecteur. La distance détecteur-échantillon est fixée à six mètres et la longueur d'onde du faisceau est de 0,11 nm.

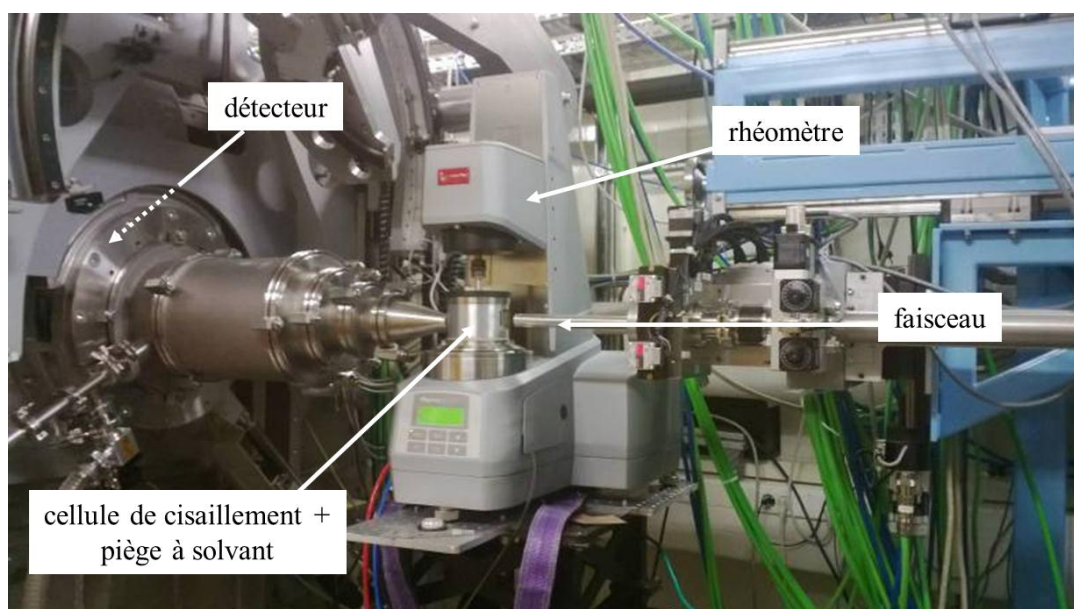


Figure 3. 15 : Photographie de l'intérieur de la ligne de lumière

La cellule de cisaillement a été spécialement conçue par Anton Paar dans le cadre d'une étude menée par l'équipe de M. Impérator-Clerc [154, 155] pour réaliser des expériences de rhéo-SAXS sur SWING. Cette cellule est de type Couette ou cylindres coaxiaux et de petite dimension (remplissage de 1,2 ml d'échantillon). Elle est constituée d'un rotor creux qui tourne à l'intérieur d'un stator fixe. Le rotor et le stator sont tous les deux en polycarbonate, transparents aux rayons X et compatibles avec nos solvants. Le rayon du rotor est de 9,75 mm et du stator de 10,25 mm permettant un entrefer de 500 μm (figure 3. 16 inspirée du schéma de [154, 155]). On définit le référentiel du laboratoire par xyz.

Le vrai atout de ce montage est de pouvoir effectuer simultanément des mesures rhéologiques d'une suspension en écoulement et des mesures de l'organisation des particules colloïdales dispersées dans différents solvants suivant différentes directions de vorticité.

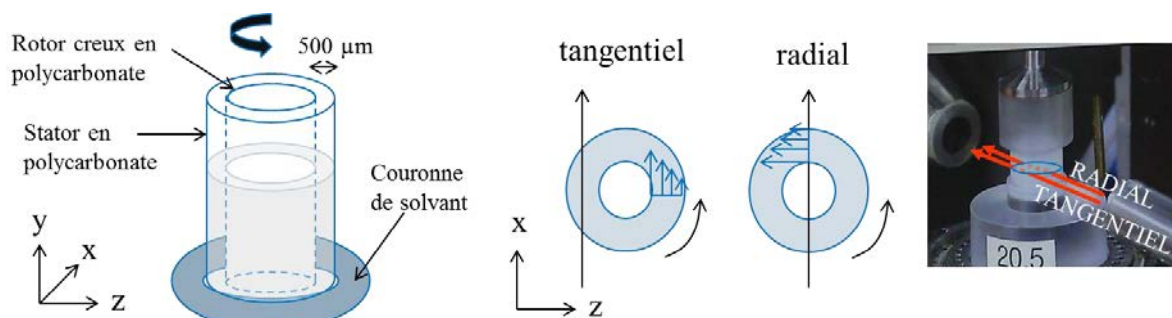


Figure 3. 16 : Schématisation de la cellule de cisaillement et des configurations radiale et tangentielle (inspirée de [154, 155]). Les flèches bleues indiquent le sens de l'écoulement (lignes de vitesse), la direction perpendiculaire étant le gradient de vitesse.

- *Echantillons étudiés*

Trois systèmes ont été étudiés : la boehmite dispersée dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol. Pour chacun de ces systèmes, six concentrations différentes ont été préparées. Dans le tableau 3. 1, nous avons testé les suspensions n° 2, 4, 5, 10, 14, 18 pour le système « eau », 1, 3, 4, 9, 11, 14 pour le système « éthanol », et 4, 6, 9, 11, 13, 14 pour le « tert-butanol » (fractions volumiques repérées *). L'échantillon (1,2 ml) est placé dans l'entrefer. Pour éviter l'évaporation de l'échantillon, une couronne de solvant faite sur mesure est installée autour de la cellule permettant la saturation de l'air en solvant (utilisée pour l'éthanol, qui est plus volatil).

- *Protocole de l'expérience*

Après introduction de l'échantillon dans la cellule, les acquisitions SAXS et rhéologique (logiciel Rhéoplus) sont démarrées et synchronisées manuellement. Un cisaillement de 3000 s^{-1} est tout d'abord imposé suivi de six paliers de cisaillements décroissants jusqu'à 10 s^{-1} et trois paliers croissants de 10 s^{-1} à 3000 s^{-1} (figure 3. 17). Le cisaillement est ensuite stoppé et l'acquisition des spectres poursuivie pour observer la relaxation. La relaxation n'est pas présentée ici car il semble que l'inertie du rhéomètre lors de l'arrêt de celui-ci fausse les observations. Chaque palier de cisaillement dure trois minutes, pendant lesquelles dix acquisitions en radial et en tangentielle sont réalisées pour tirer un maximum d'informations sur l'organisation microscopique des échantillons. C'est-à-dire que le faisceau est focalisé sur le centre de la cellule (position radiale) puis le rhéomètre est déplacé de façon à ce que le faisceau ne traverse plus le rotor pour décrire un autre axe de vorticité (position tangentielle) (figure 3. 16). En radial, le faisceau incident traverse la cellule perpendiculairement aux lignes de vitesse, et est donc dans la même direction que le gradient de vitesse appliqué   l'entrefer. En tangentielle, le faisceau parcourt la cellule parallèlement au sens de l'écoulement et donc perpendiculairement au gradient de vitesse.

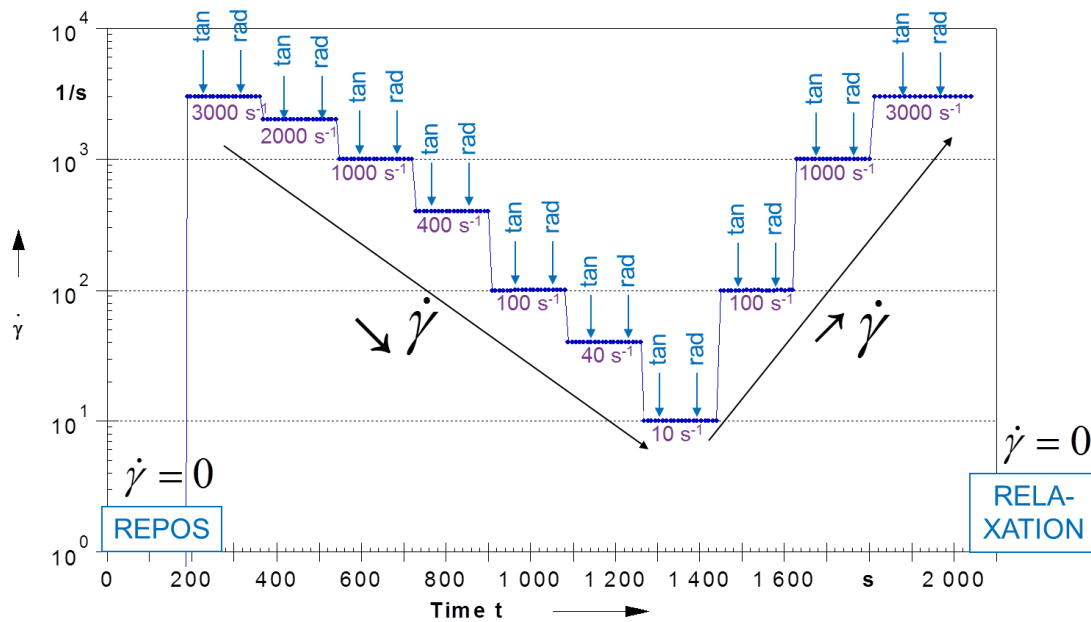


Figure 3. 17 : Taux de cisaillement imposés pour une expérience de rhéo-SAXS sur un échantillon

3.3.2.2. Procédure de traitement des données SAXS

Une figure de diffusion ou pattern représente l'intensité diffusée en y et z sur le détecteur 2D. Lorsque l'objet observé est isotrope, le pattern est également isotrope (figure 3. 18 a). Pour tracer la courbe de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q , on peut donc prendre la moyenne de l'intensité radiale diffusée sur 360° . La courbe relative à l'intensité diffusée en radiale est inférieure à celle relative à la position tangentielle car il y a plus d'épaisseur à traverser en radiale et une partie du rayonnement est absorbée par la matière. Les objets anisotropes quant à eux produisent des figures de diffusion anisotropes suivant l'horizontale ou la verticale (figure 3. 18 b). Pour rendre compte de cette anisotropie, on ne peut donc plus se contenter de faire la moyenne de l'intensité sur 360° , il est nécessaire de sectoriser la figure de diffusion en plusieurs petits domaines. Dans notre cas, nous avons sectorisé la figure de diffusion en faisant la moyenne angulaire sur 72 tranches de 5° . Puis, les courbes d'intensité diffusée à 90° (haut) et 180° (gauche) en fonction du vecteur d'onde sont tracées. Dans le cas d'un objet isotrope, les courbes « haut » et « gauche » se superposent en radial et tangentiel (figure 3. 18 a). En revanche, dès que la figure de diffusion devient anisotrope les courbes « haut » et « gauche » se séparent en radiale et/tangentiel (figure 3. 18 b). La croix sombre sur les figures de diffusion (visible ici sur les patterns en radial de la figure 3. 18) correspond au raccordement des quatre zones du détecteur. La zone noire oblique dans le quartier en haut à droite correspond au « beam stop », placé au centre du détecteur pour le protéger du faisceau direct et permet de mesurer le faisceau transmis. La remontée de l'intensité diffusée observée à petites valeurs de q en tangentiel à

180° est attribuée à une diffusion parasite due au bord de cuve car la taille du faisceau est proche de la taille de l'entrefer.

Afin d'obtenir l'intensité diffusée propre aux particules, une moyenne est faite sur les dix images, corrigées de la transmission, du temps d'acquisition, de l'angle solide. Un masque est ensuite appliqué pour enlever la contribution du beamstop, puis le signal de la cuve remplie de solvant pur est soustrait.

Le traitement des données SAXS a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) de Nancy.

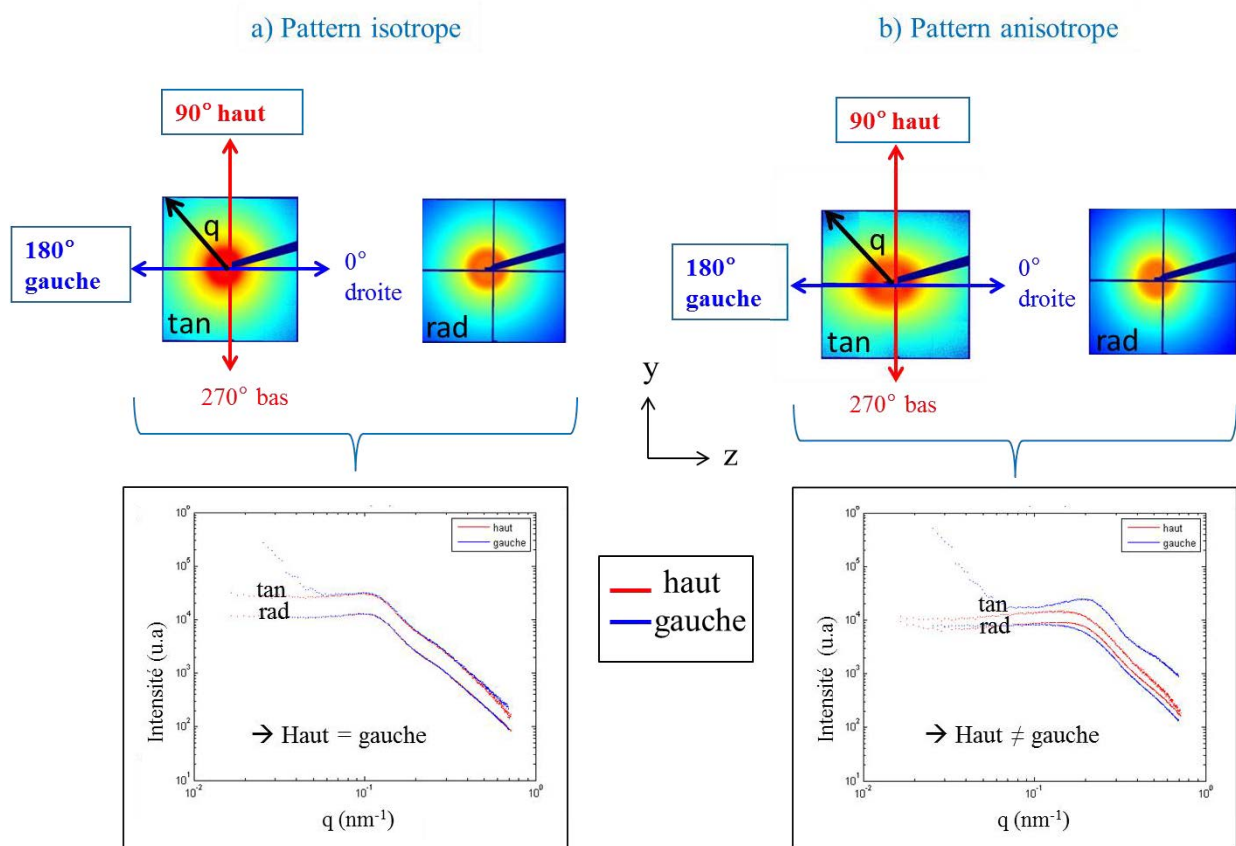


Figure 3. 18 : Exemples du passage de la figure de diffusion à la courbe d'intensité radiale log/log

3.3.3. Influence de la concentration

La figure 3. 19 présente l'intensité diffusée renormalisée par la fraction volumique en fonction du vecteur d'onde q pour la boehmite dispersée dans l'eau (figure 3. 19 a), l'éthanol (figure 3. 19 b) et le tert-butanol (figure 3. 19 c) au repos en configurations radiale et tangentielle. L'évolution des courbes en fonction de la concentration au repos et sous cisaillement est identique. Nous ne présenterons donc que les résultats au repos. Pour tous les systèmes, toutes les courbes se superposent à grandes valeurs

de q . Il n'y a donc pas de changement à l'échelle de la particule élémentaire. Seule la courbe correspondant à la fraction volumique $\Phi_v = 4,0\%$ dans l'éthanol est un peu en dessous des autres courbes de ce système, peut-être en raison d'une légère évaporation de l'échantillon et donc une mauvaise évaluation de la fraction volumique, ou à la présence de bulles lors de l'expérience. Les différences entre les échantillons se font à plus petites valeurs de q notamment pour les systèmes « eau » et « éthanol ». On observe un pic de structure sur les spectres de diffusion en radial et tangentiel sur ces deux systèmes. Ce pic renseigne sur la distance inter-objets. Elle est déterminée par

la relation $d = \frac{2\pi}{q_{pic}}$. On remarque que la position du pic se déplace vers les grandes valeurs de q ,

donc que la distance inter-objets diminue, quand la concentration augmente. Dans le tert-butanol, aucun pic de corrélation n'apparaît quels que soient la concentration, le cisaillement, et la configuration.

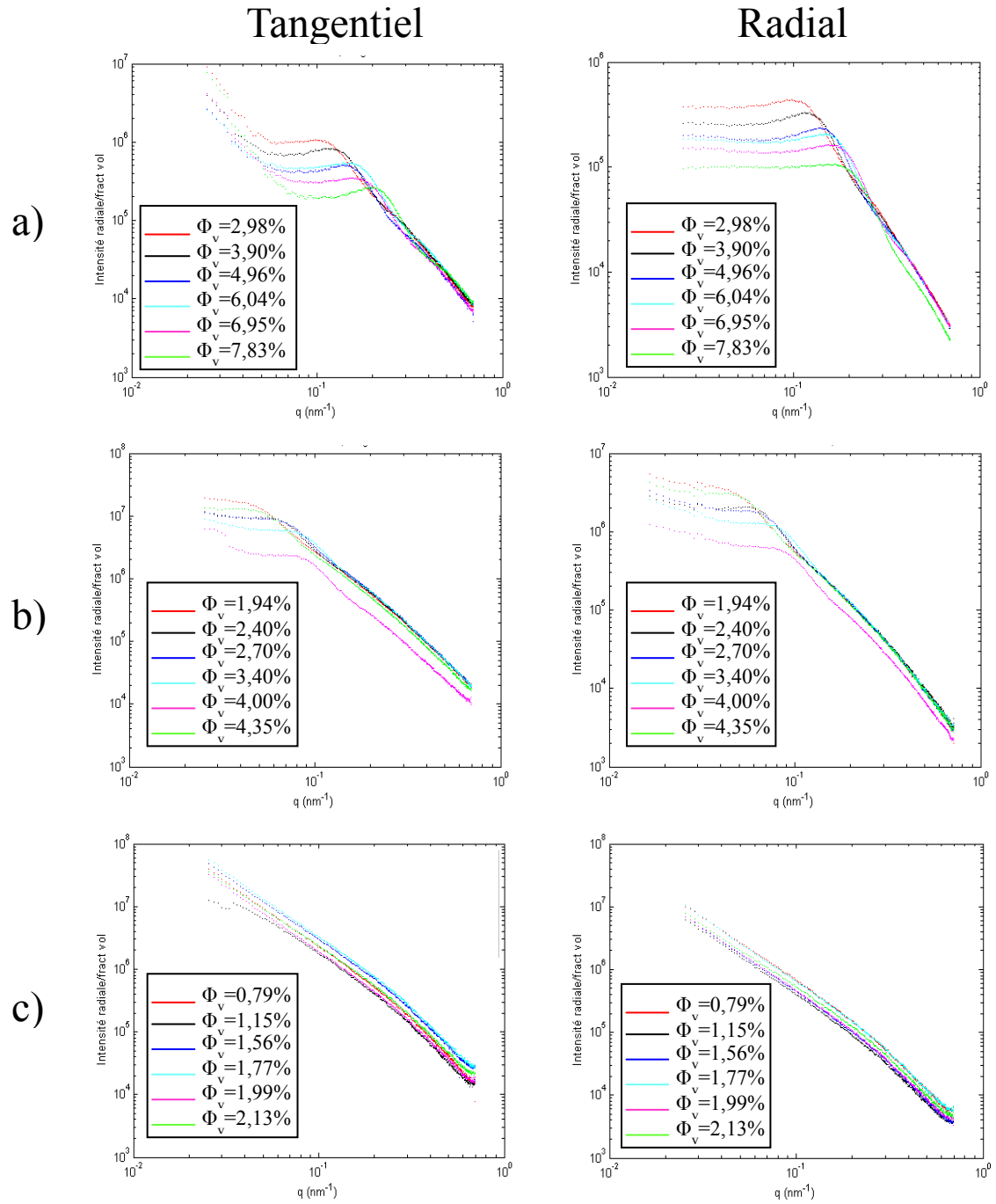


Figure 3. 19 : Evolution de l'intensité diffusée (unité arbitraire) en fonction du vecteur d'onde q , pour des boehmites dispersées dans l'eau (a), dans l'éthanol (b) et le tert-butanol (c) à différentes concentrations, au repos en faisant la moyenne angulaire en radial et en tangentiel.

3.3.4. Influence du cisaillement

Dans ce qui suit nous ferons l'hypothèse d'agrégats anisotropes, plaquettaires ressemblant à des particules d'argile [154, 155], de directeur particulier.

Les viscosités mesurées en descente et montée de cisaillement sont identiques pour tous les échantillons, aucune thixotropie n'est observée. Nous ne présenterons donc que les résultats de la descente dans la suite. La figure 3. 20 présente les patterns de diffusion d'une suspension de boehmite de fraction volumique 6,0% dans l'eau (juste avant la transition sol-gel) à différents taux de cisaillement en radial et tangentiel. Au repos, la figure de diffusion est isotrope dans les deux configurations. Effectivement, sans sollicitation mécanique, les agrégats sont libres de se mouvoir dans toutes les directions de l'espace et sont donc orientées aléatoirement. Plus le cisaillement augmente plus la figure de diffusion devient anisotrope en tangentiel (allongement horizontal). Cette observation peut être reliée au champ orientationnel des particules se mettant en place dans l'entrefer de la cellule sous l'effet du cisaillement. L'anisotropie horizontale du pattern en tangentiel indique l'alignement vertical des particules de forme anisotrope dans l'entrefer : leur vecteur normal devient perpendiculaire au faisceau. En radial, on observe au plus haut cisaillement une très légère anisotropie verticale. Cette anisotropie correspond au basculement des particules suivant l'axe horizontal z, hors du plan de cisaillement [154-156] (figure 3. 21). Pour simplifier la représentation, les particules sont représentées par un parallélépipède.

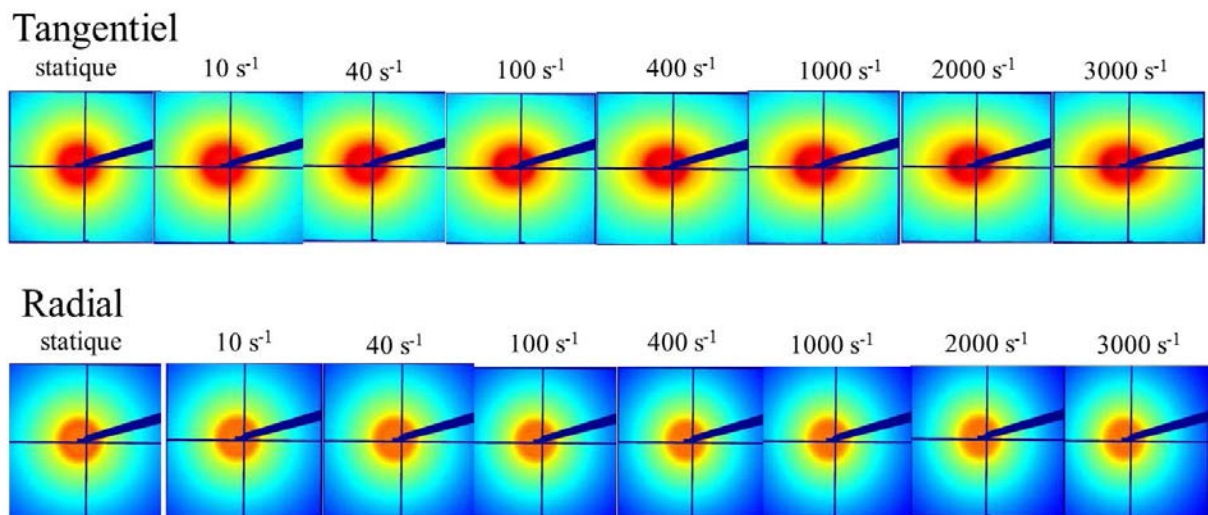


Figure 3. 20 : Figures de diffusion de la suspension de boehmite $\Phi_v=6\%$ dans l'eau soumise à des taux de cisaillement croissants, en radial et tangentiel.

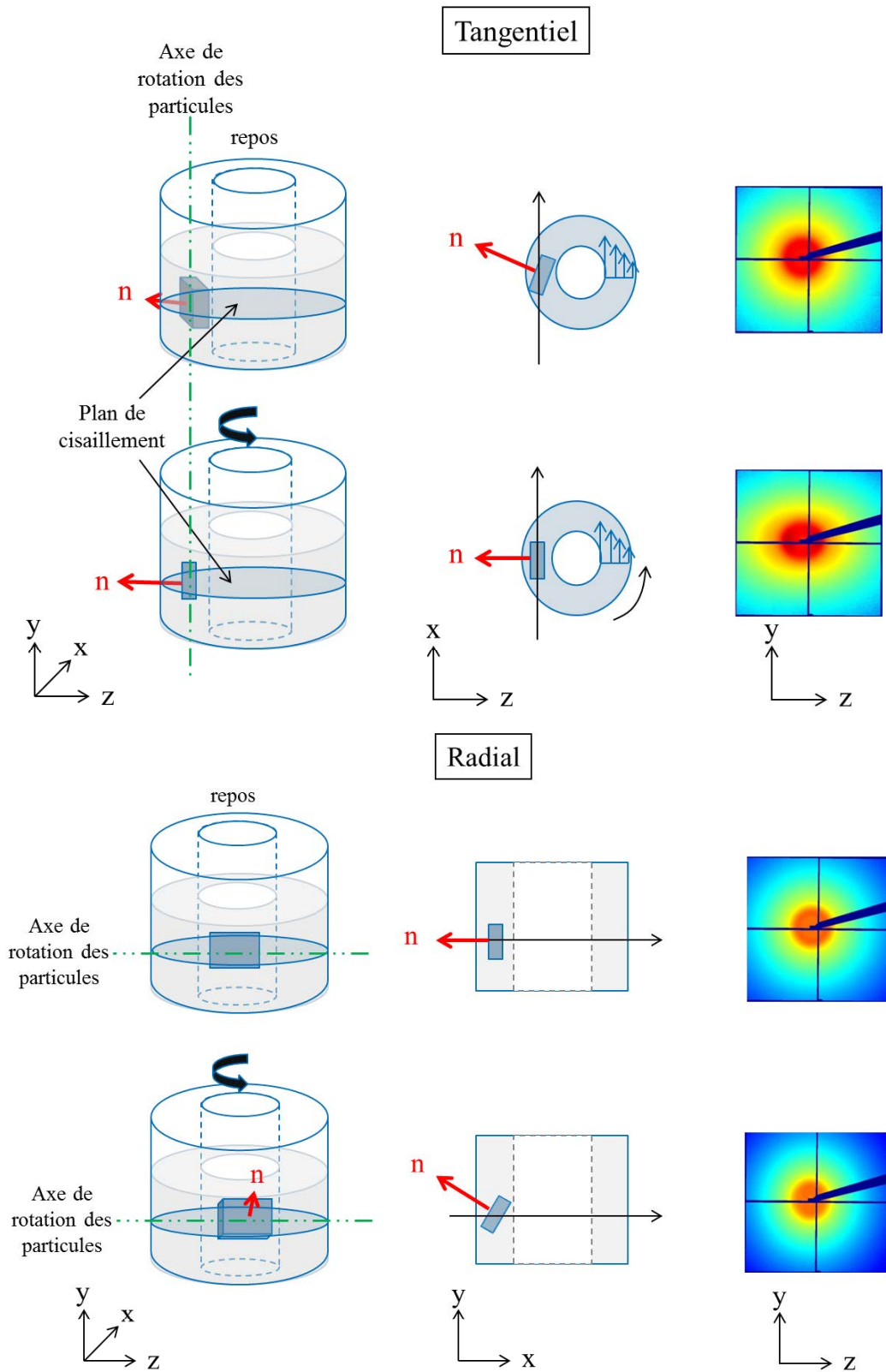


Figure 3. 21 : Représentation schématique de l'orientation des particules en radial et tangentiel.
n représente le vecteur normal de la particule

Les courbes d'intensité diffusées en fonction du vecteur d'onde q en échelle log/log sont tracées sur la figure 3. 22 pour la boehmite dispersée dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol (une concentration choisie par système, très proche de la transition sol-gel). Seules les courbes au repos et au cisaillement maximal (3000 s^{-1}) sont tracées. Les courbes en rouge correspondent à l'intensité diffusée à 90° (haut) et en bleu à 180° (gauche). Les courbes en position radiale sont toujours inférieures à celles en tangentielle.

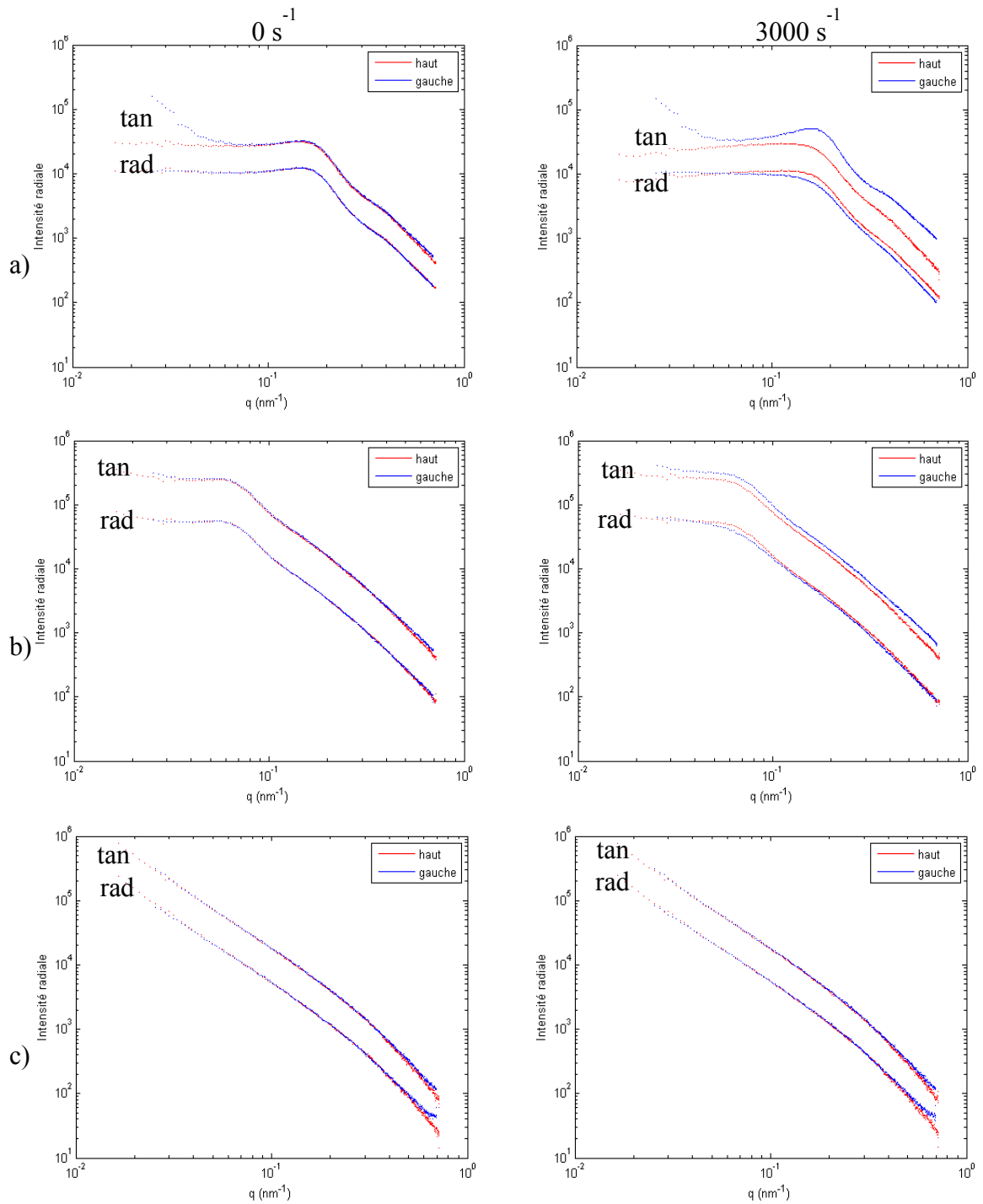


Figure 3. 22 : Evolution de l'intensité diffusée (unité arbitraire) en fonction du vecteur d'onde q , pour des boehmites dispersées dans l'eau $\Phi_v = 6,0\%$ (a), dans l'éthanol $\Phi_v = 2,7\%$ (b) et dans le tert-butanol $\Phi_v = 0,8\%$ (c), au repos et à 3000 s^{-1} , en radial et tangentielle.

On remarque très clairement qu'au repos, les courbes bleue et rouge se superposent quels que soient le solvant et la configuration. La légère remontée à grandes valeurs de q de la courbe « gauche » pour le système tert-butanol provient sans doute d'une moins bonne soustraction de la cuve due à la forte diffusion de la cuve. Les trois systèmes sont donc bien isotropes au repos. Au plus fort cisaillement (3000 s^{-1}), les courbes bleue et rouge se distinguent très fortement dans le système « eau » en tangentiel et plus faiblement en radial. La courbe bleue est supérieure à la rouge en tangentiel marquant une anisotropie horizontale. En radial, la courbe rouge est supérieure à la bleue indiquant une anisotropie verticale. Aux cisaillements intermédiaires, plus le cisaillement augmente plus le décalage entre les courbes devient grand (non présenté ici). En revanche, dans l'éthanol, on observe un faible décalage entre les courbes bleue et rouge en tangentiel, et qui est encore plus faible voire inexistant en radial. Le signal de la boehmite dans le tert-butanol est quant à lui inchangé quels que soient le cisaillement et la position. Les particules dans l'eau s'alignent donc plus fortement dans le plan d'écoulement que celles dans l'éthanol et pas du tout pour celles dispersées dans le tert-butanol. Ces résultats sont en parfait accord avec les observations optiques faites sous polarisation croisée.

3.3.5. Variation angulaire

Nous avons décrit d'un point de vue qualitatif les différences d'orientation des particules dispersées dans des solvants en fonction des cisaillements et positions du faisceau. Pour déterminer plus précisément le champ orientationnel des particules en suspension, on peut calculer la variation angulaire de l'intensité diffusée en fonction du cisaillement pour une valeur de vecteur d'onde q donné. Cette variation angulaire est directement liée à la distribution statistique du vecteur normal de la particule (PDF Probability Distribution Function), c'est-à-dire qu'elle traduit le confinement du vecteur normal dans l'écoulement.

Pour rappel, le référentiel xyz est défini comme étant le référentiel du laboratoire (x direction du faisceau, yz le plan du détecteur). On définit le référentiel du cisaillement par XYZ : X étant la direction du gradient de vitesse, Y l'axe neutre verticale, Z l'axe de l'écoulement. Le plan XZ est donc le plan de cisaillement. Dans ce dernier référentiel, l'orientation du vecteur normal n de la particule est repéré par l'angle polaire $\theta \in [0, \pi]$ et l'angle azimutal $\phi \in [0, 2\pi]$ (figure 3. 23). Dans le plan du détecteur yz , l'angle ψ est défini par l'angle formé entre l'axe z et le vecteur d'onde q . Calculer la variation angulaire consiste à décrire les variations d'intensité diffusée en fonction de cet angle ψ pour une valeur de q fixée. Les particules sont plus ou moins orientées dans l'écoulement. A chaque configuration des particules (distribution d'orientation) correspond une variation d'intensité en fonction de l'angle ψ . On cherche donc une expression de l'intensité qui décrive une distribution d'orientation donnée. L'équation suivante établit le lien entre l'intensité diffusée I dans l'espace

réciproque et la distribution statistique d'orientation des particules (PDF) dans l'espace réel, explicitée par Bihannic et al. [154] :

$$I(\vec{q}) = K \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |F^2(\vec{q})| PDF(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad \text{Equation 3. 17}$$

Où K est une constante expérimentale, $F(\vec{q})$ est le facteur de forme, θ et ϕ sont les angles polaires et azimutaux donnant l'orientation réelle du vecteur normal à une particule dans le référentiel XYZ du cisaillement. \vec{q} appartient au plan (yz) et est défini par l'angle ψ . La correspondance des axes des deux repères est donc la suivante :

<i>Tangentiel</i>	<i>Radial</i>
$x \rightarrow Z$	$x \rightarrow X$
$y \rightarrow Y$	$y \rightarrow Y$
$z \rightarrow -X$	$z \rightarrow Z$

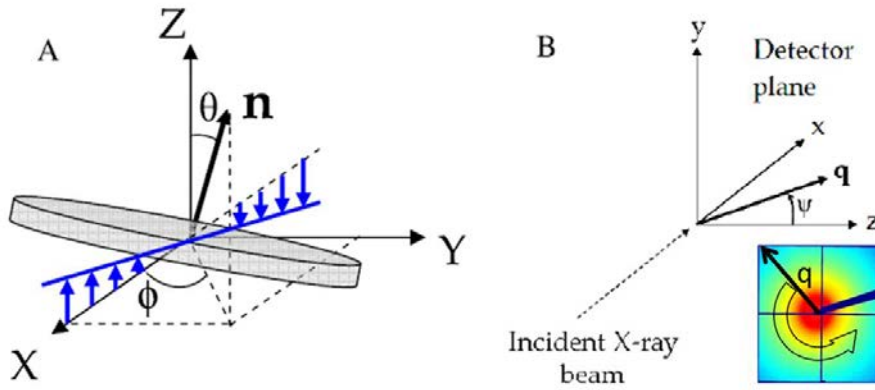


Figure 3. 23 : Schéma du référentiel de cisaillement (a) et du référentiel du laboratoire (b) (d'après [155])

Dans le cas où les particules s'orientent aléatoirement, toutes les orientations de la particule ont la même probabilité. Le vecteur normal décrit une sphère, d'où le pattern en cercle isotrope. La probabilité pour trouver le vecteur normal de la particule dans l'angle $[\theta+d\theta, \phi+d\phi]$ est $\frac{1}{4\pi} \sin(\theta) d\theta d\phi$. La distribution statistique d'orientation des particules (PDF) s'écrit alors :

$$PDF(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \text{ avec } \int PDF(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = 1 \quad \text{Equation 3. 18}$$

Sous cisaillement, les particules s'alignent. La distribution statistique d'orientation n'est donc plus isotrope. Bihannic et al.[154] proposent l'expression suivante pour la distribution statistique du vecteur normal :

$$PDF(\theta, \phi) = \frac{a_x a_y a_z}{4\pi} \times \frac{1}{(\sin^2(\theta)(a_x^2 \cos^2(\phi) + a_y^2 \sin^2(\phi)) + a_z^2 \cos^2(\theta))^{3/2}} \quad \text{Equation 3. 19}$$

a_x , a_y et a_z sont les facteurs d'anisotropie du vecteur normal telles que les projections du vecteur normal sur les axes X, Y, Z (référentiel du cisaillement) (figure 3. 21) sont données par l'équation de l'ellipsoïde suivante :

$$\begin{aligned} n_x &= a_x \sin(\theta) \cos(\phi) \\ n_y &= a_y \sin(\theta) \sin(\phi) \\ n_z &= a_z \cos(\theta) \end{aligned} \quad \text{Equation 3. 20}$$

Le vecteur normal dans l'espace direct décrit une ellipsoïde dont les paramètres a_x , a_y , a_z sont à déterminer ($a_x > a_y > a_z$). La figure 3. 24 représente la distribution statistique d'orientation du vecteur normal. Si les particules sont libres de s'orienter, toutes les orientations sont possibles. Le vecteur normal décrit une sphère dont la représentation 2D sur le détecteur est un cercle (figure 3. 24 A). Sous cisaillement, les particules s'alignent orientant préférentiellement leur vecteur normal. La distribution statistique des vecteurs normaux changent et s'orientent préférentiellement en fonction du cisaillement : la sphère décrite précédemment s'anisotropise pour donner une ellipsoïde (figure 3. 24 B et C). La projection en 2D sur le détecteur en radial et tangential nous permet de calculer complètement les axes de l'ellipsoïde dans l'espace réciproque et donc d'en déduire les paramètres a_x , a_y et a_z dans l'espace direct. Les calculs ont été réalisés grâce à un programme élaboré par I. Bihannic (LIEC).

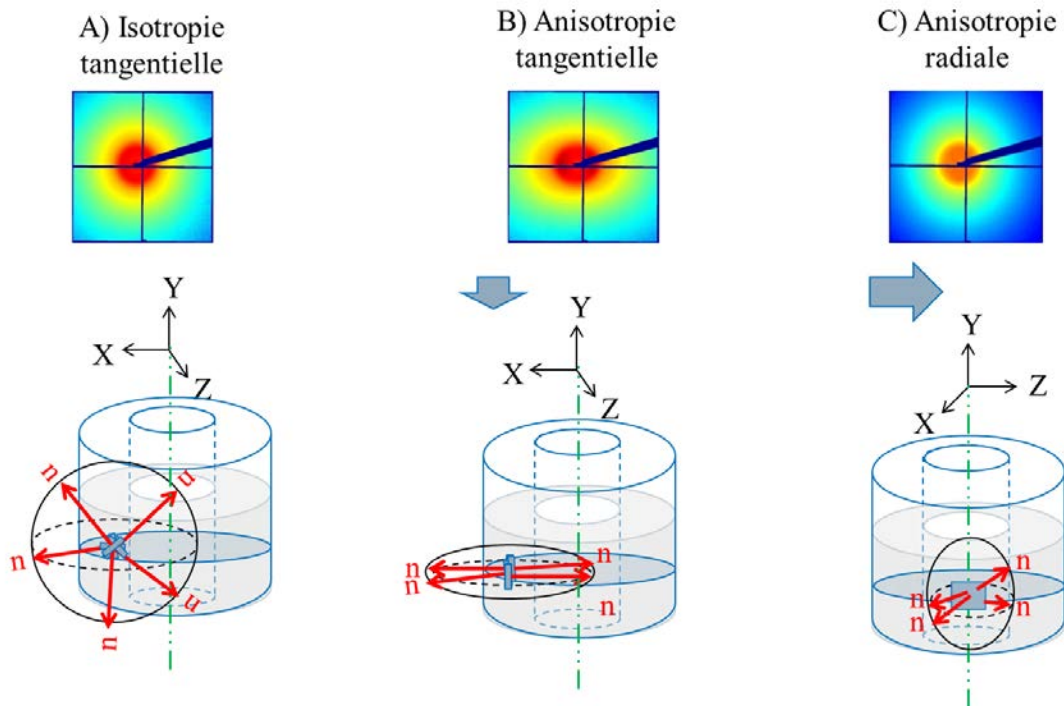


Figure 3. 24 : Représentation schématique de la distribution statistique d'orientation du vecteur normal en tangential et en radial. Les flèches grises représentent le sens de l'écoulement (suivant l'axe Z).

La figure 3. 25 présentent les variations de l'angle ψ à différents cisaillements en radial et tangential pour la boehmite dispersée dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol. Nous ne décrivons ici que

les résultats pour une concentration par système, proche de la transition sol-gel. L'intensité diffusée a été renormalisée par l'intensité diffusée moyenne sur tous les angles. Cette variation a été calculée pour une valeur de $q = q_{pic}$ pour l'eau et l'éthanol et $q = 0,2 \text{ nm}^{-1}$ pour le tert-butanol. Dans l'eau, on remarque une grande variation de l'intensité avec l'angle et le cisaillement en tangentiel qui est moins visible en radial. Dans le cas de l'éthanol, la variation angulaire est nettement moins intense que pour le cas précédent en tangentiel et encore moins importante en radial. En revanche, aucune variation d'intensité n'est observée quel que soit l'angle ψ dans le cas du tert-butanol. Cela montre une fois de plus, et d'une manière plus quantitative, que la boehmite s'oriente anisotropiquement dans l'eau, ne s'oriente pas dans le tert-butanol et s'oriente de façon intermédiaire dans l'éthanol.

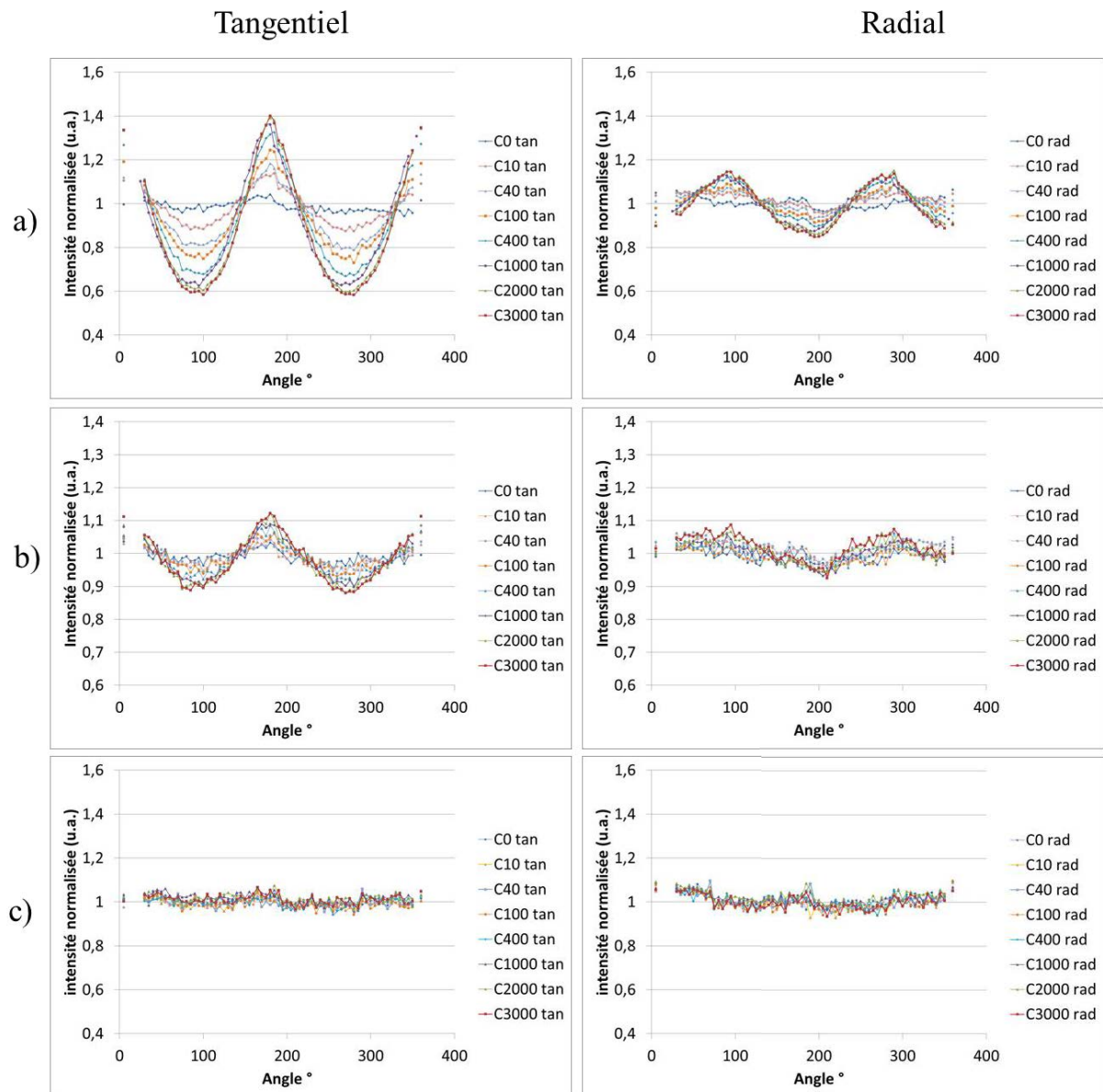


Figure 3. 25 : Variations angulaires pour différents cisaillements appliqués en tangentiel et radial pour la boehmite dispersée dans l'eau $\Phi_v = 6,0\%$ (a), dans l'éthanol $\Phi_v = 2,7\%$ (b) et dans le tert-butanol $\Phi_v = 0,8\%$ (c) pour $q = q_{pic}$ dans le cas de l'eau et éthanol et $q = 0,2 \text{ nm}^{-1}$ pour le tert-butanol

Ces courbes ont été ensuite modélisées par la fonction de distribution statistique d'orientation des particules (PDF) et les paramètres d'anisotropie a_Y/a_X ont pu être déterminés en position radiale et les paramètres a_Z/a_Y en position tangentielle. La figure 3. 26 décrit l'évolution des ratios d'anisotropie pour les mêmes systèmes que précédemment. Ces ratios décrivent le confinement des particules dans l'écoulement ; plus ils sont petits plus les particules sont contraintes et orientées dans l'écoulement. Le ratio a_Y/a_X gouverne l'alignement des particules dans l'écoulement et a_Z/a_X la rotation des particules le long des lignes d'écoulement. Les ratios a_Z/a_Y et a_Z/a_X sont clairement inférieurs dans le cas de l'eau montrant un confinement plus important des particules dans les lignes d'écoulement que dans le cas des particules de boehmite dans l'éthanol et le tert-butanol. L'évolution du ratio a_Y/a_X est également inférieure dans le cas de l'eau et correspond aux résultats explicités dans [154, 155]. D'après les résultats de DLS et de diffusion aux petits angles en statique, les particules formées dans l'eau sont beaucoup plus petites que dans les alcools. Ainsi elles peuvent s'orienter dans l'écoulement plus facilement et un minimum d'énergie est nécessaire pour les faire tourner sur elle-même. Aucune évolution des ratios d'anisotropie n'est remarquée dans le cas du tert-butanol ce qui reste cohérent avec les résultats précédents qui montrent une isotropie quelles que soient les conditions.

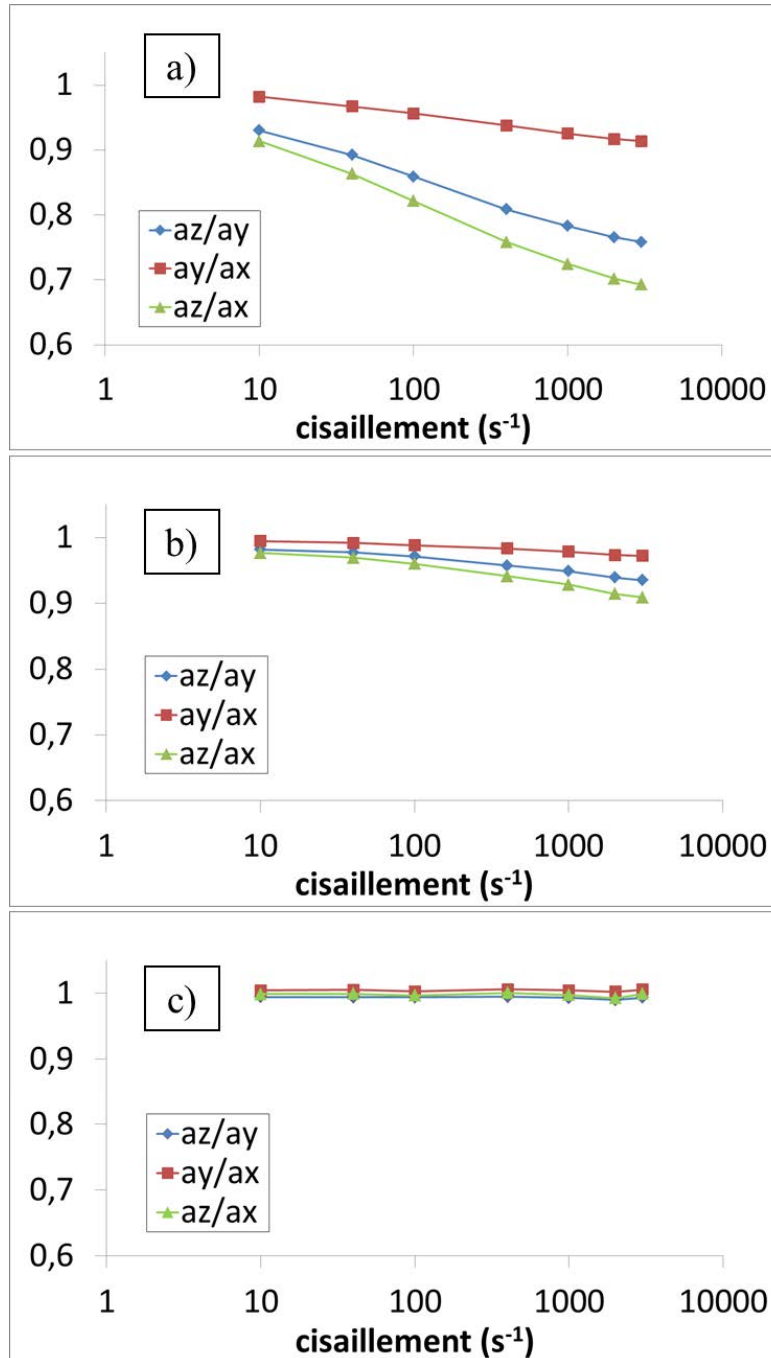


Figure 3. 26 : Variations des paramètres d'anisotropie pour la boehmite dispersée dans l'eau $\Phi_v= 6,0\%$ (a), dans l'éthanol $\Phi_v= 2,7\%$ (b) et dans le tert-butanol $\Phi_v= 0,8\%$ (c)

Les ratios d'anisotropie ont été calculés pour toutes les fractions volumiques des trois systèmes. Les courbes sont représentées pour toutes les concentrations en fonction de la contrainte de cisaillement (figure 3. 27). Dans cette représentation, toutes les courbes propres à chacune des fractions volumiques se superposent en une courbe maîtresse pour tous les ratios (seul a_z/a_y est représenté ici) et pour les trois systèmes. Seules les fractions volumiques à 7,83% pour le système « eau » et 4,00% et 4,34% pour l'éthanol, qui correspondent à des concentrations supérieures à la

fraction volumique de transition sol-gel, ne s'alignent pas sur cette courbe unique. Cette représentation nous permet de mettre en évidence que la distribution d'orientation ne dépend pas de la concentration mais de la contrainte appliquée au système avant ou proche de la transition sol-gel. Au-delà, il semblerait que ce soit la concentration en particules qui impose l'orientation des particules. Il se pourrait également qu'à trop fortes concentrations (après la transition sol-gel) le cisaillement soit moins efficace car la suspension glisse sur les parois de la cellule.

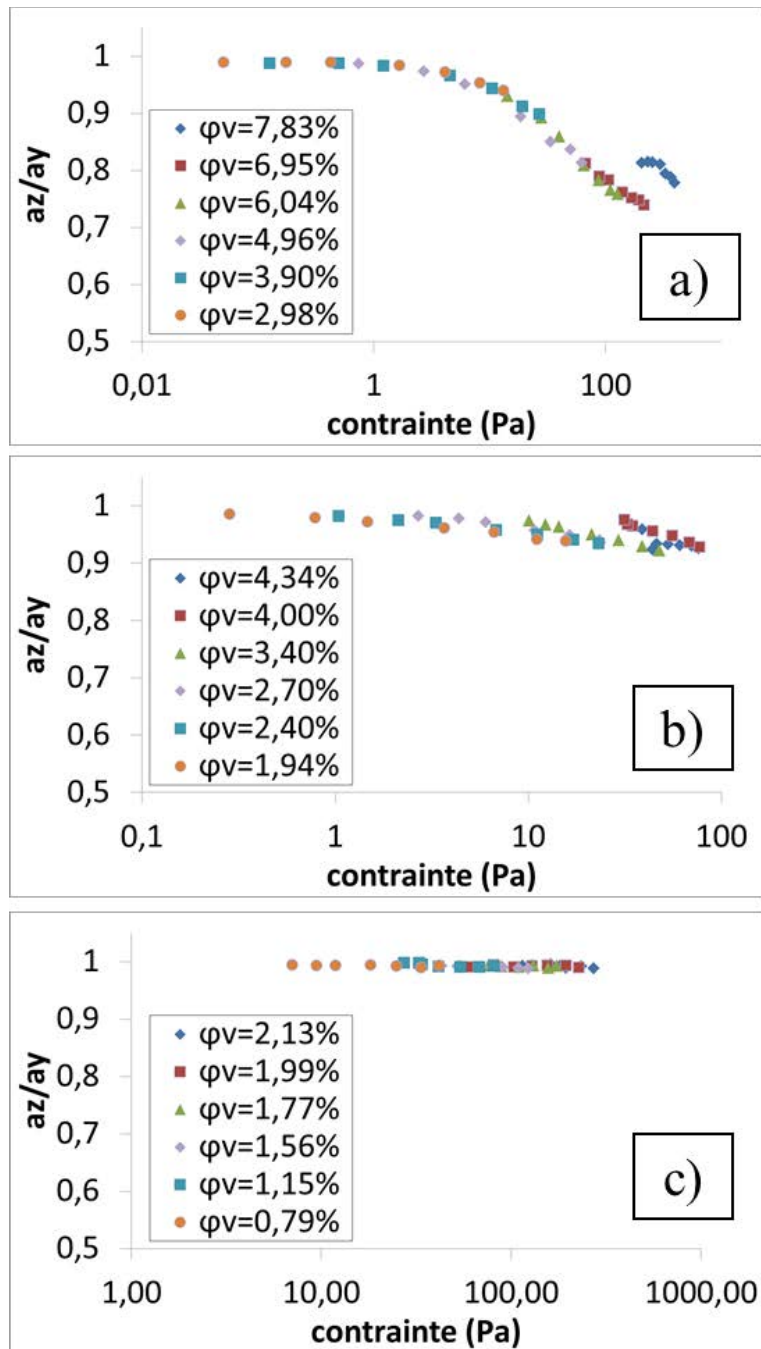


Figure 3. 27 : variations du ratio az/ay pour la boehmite dispersée dans l'eau (a), dans l'éthanol (b) et dans le tert-butanol (c) à différentes concentrations en fonction de la contrainte.

3.4. Calcul du cisaillement lors de la MEF par extrusion

D'un point de vue plus appliqué, le comportement des particules sous cisaillement observé par rhéo-SAXS est utile pour comprendre l'effet du cisaillement subi pendant la mise en forme (MEF). C'est dans cette dernière étape de préparation des supports que la structure du matériau est fixée. L'ordre de grandeur du cisaillement subi par la pâte lors de l'extrusion a été calculé et comparé aux cisaillements imposés pendant l'expérience de rhéo-SAXS. La figure 3. 28 schématise l'extrudeuse utilisée classiquement pour la mise en forme.

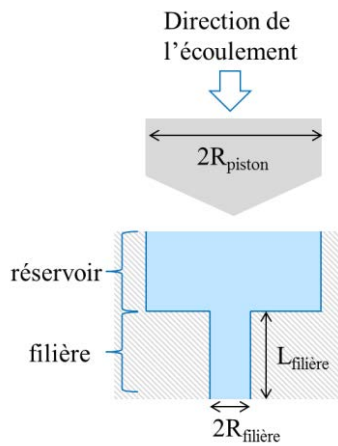


Figure 3. 28 : Géométrie de l'extrudeuse

La contrainte apparente à la paroi τ_a peut être calculée en tenant compte de la géométrie de la filière [157] :

$$\tau_a = \frac{R_{filière} P}{2 L_{filière}} \quad \text{Equation 3. 21}$$

Avec $R_{filière}$ et $L_{filière}$ le rayon et la longueur de la filière, P la pression.

Nous supposons un écoulement laminaire, et nous négligerons les chutes de pression à l'entrée et à la sortie. Ainsi la contrainte apparente est égale à la contrainte réelle.

La vitesse de cisaillement apparente (en supposant un fluide newtonien) est calculée connaissant le débit volumétrique Q imposé par la vitesse du piston [157] :

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_{filière}^3} \quad \text{Equation 3. 22}$$

Comme : $Q = Q_{jonction} = V_{jonction} \pi R_{filière}^2 = Q_{réservoir} = V_{piston} \pi R_{piston}^2$

$$\text{d'où } \dot{\gamma}_a = \frac{4}{\pi R_{\text{filière}}^3} \left(V_{\text{piston}} \pi R_{\text{piston}}^2 \right) \quad \text{Equation 3. 23}$$

Où Q_{jonction} (V_{jonction}) et $Q_{\text{réservoir}}$ (V_{piston}) sont les débits (vitesses) dans la jonction et le réservoir.

L'expression du taux de cisaillement apparent n'est valable que pour le cas d'un fluide newtonien. Pour prendre en compte le comportement rhéofluidifiant des suspensions, la correction de Rabinowitch est nécessaire et permet de corriger l'écoulement de Poiseuille en considérant un champ de vitesse non-parabolique dans la jonction [157]. Ainsi, le taux de cisaillement réel s'exprime par :

$$\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma}_a \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{Equation 3. 24}$$

Où n est le coefficient d'écoulement déterminé dans la partie 3.1.2.

N'ayant pas accès à la pression lors de l'extrusion de nos systèmes (extrudeuse Scamex), nous utiliserons les paramètres d'extrusion (vitesse et pression) rencontrés classiquement (extrudeuse à piston associée à un appareil de compression MTS modèle 4/M) et regroupés dans le tableau 3. 5. L'indice d'écoulement est pris égal à 0,3 correspondant à l'indice trouvé aux fortes concentrations pour nos dispersions.

Tableau 3. 5 : Paramètres de l'extrusion, contrainte et taux de cisaillement calculés

$R_{\text{filière}}$ (mm)	$L_{\text{filière}}$ (mm)	R_{piston} (mm)	V_{piston} (mm/min)	P (bar)	n	τ_a (Pa)	$\dot{\gamma}_a$ (s ⁻¹)	$\dot{\gamma}_r$ (s ⁻¹)
0,8	3,2	25	10	35,7	0,3	4,46x10 ⁵	244	387

Le cisaillement subi par la pression du piston pendant l'extrusion est d'environ 400 s⁻¹ et peut varier plus ou moins en fonction de la vitesse de descente du piston et de la concentration de la pâte à extruder. Ce taux de cisaillement se situe dans la gamme de cisaillement étudiée par rhéo-SAXS. A ce cisaillement, nous avons montré que les particules dispersées dans l'eau s'orientent rapidement, et d'autant plus que la concentration est élevée. Il est donc probable que sous l'effet du cisaillement de l'extrusion les particules s'alignent significativement dans le système à l'eau, moyennement dans le système à l'éthanol et pas du tout dans le cas du tert-butanol. La microstructure aérée créée avec le tert-butanol serait donc conservée, sur une certaine gamme de taille, après mise en forme. Effectivement, à fort cisaillement, la divergence de viscosité apparaît à plus forte fraction volumique (figure 3. 4) qu'à faible cisaillement. Le rayon effectif de la sphère d'habillage diminue donc, mais à une plus grande échelle d'observation que celle du SAXS.

3.5. Bilan du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons cherché à comprendre l'origine de la modification de la porosité avec l'utilisation d'alcools. En étudiant l'organisation des particules en dispersion dans trois solvants, nous avons mis en évidence une structuration différente en fonction du solvant considéré. Le solvant modifierait entre autres la probabilité de collage entre deux particules et donc la cinétique d'agrégation. Dans l'eau, les particules forment des petits agrégats, stables, en interaction répulsive (figure 3. 29 c). Ces agrégats sont anisotropes et s'orientent très facilement sous cisaillement. Les propriétés rhéofluidifiantes de ce système sont attribuées à l'orientation des particules dans l'écoulement (rhéo-SAXS). Dans le cas des alcools, le solvant impose un potentiel différent telle que la boehmite s'agrègent très rapidement dans le tert-butanol et forme un réseau aléatoire, désordonné et isotrope dès les plus faibles fractions volumiques (figure 3. 29 a). Sous cisaillement, ce réseau se casse très certainement, conférant à la dispersion des propriétés rhéofluidifiantes, mais à une échelle plus grande que l'échelle d'observation utilisée en SAXS, car aucune modification structurale n'a été observée. La restructuration du réseau est extrêmement rapide puisque le système n'est pas thixotrope (variation réversible des propriétés d'écoulement avec le temps). Les particules dispersées dans l'éthanol constituent un système intermédiaire où une structuration moyennement aérée et anisotrope est créée (figure 3. 29 b). La modification de la porosité avec les alcools provient donc de la formation d'une structuration particulière plus aérée et isotrope des particules de boehmite dès la dispersion. Pour les systèmes les plus anisotropes et les moins agrégés, il est fortement probable que l'extrusion conduit à l'orientation des particules dans le sens de l'écoulement, et pourrait être vérifié par des mesures SAXS sur les supports.

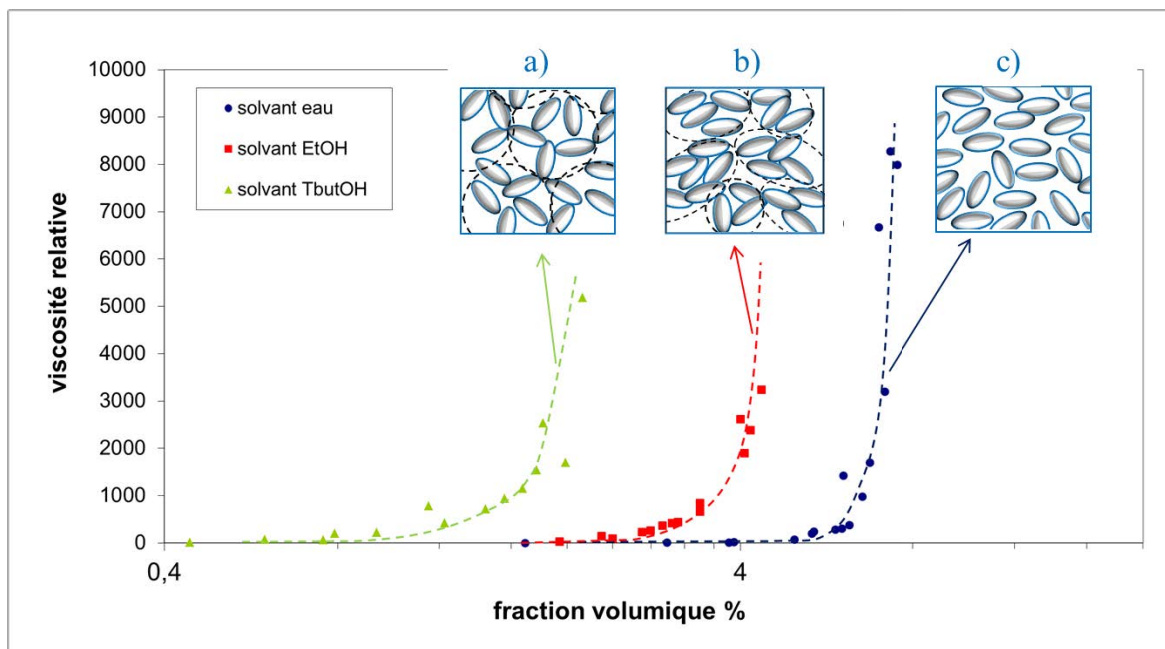


Figure 3. 29 : Représentation schématique de la structuration des dispersions dans l'eau (c), l'éthanol (b) et le tert-butanol (a).

Les mesures rhéologiques macroscopiques sont en bon accord avec les observations microscopiques faites en SAXS en statique et sous cisaillement. Dans le cas d'un système anisotrope, ces expériences montrent qu'il serait possible de remonter à la viscosité du système à partir d'une distribution d'orientation des particules donnée.

La structuration particulière des particules en dispersion nous amène à penser qu'il faut probablement considérer, en plus des forces attractives et répulsives de la théorie DLVO, un mécanisme intervenant à l'interface solide/liquide, responsable de la formation de ces microstructures. Dans le chapitre suivant, nous tenterons d'explicitier ce mécanisme.



Chapitre 4 : De la dispersion au solide poreux

Le chapitre précédent nous avons montré que la boehmite se structure différemment en dispersion en fonction des solvants. Le solvant influencerait la cinétique d'agrégation et donc l'organisation des particules de boehmite en suspension *via* la modification de forces interactives. Mais quelle est la filiation entre l'arrangement des particules en dispersion et dans le solide ?

Pour répondre à cette question, nous avons à disposition plusieurs techniques de caractérisations par spectroscopie et microscopie permettant de sonder la matière sous différentes formes (en dispersion dans un liquide ou directement sur le solide) et sur une très large gamme de tailles (10^{-2} à 10^{-4} nm), adaptées à nos systèmes (figure 4. 1 non exhaustive). Certaines techniques comme la diffraction des rayons (DRX), la microscopie en transmission ou balayage (MET, MEB) sont usuellement utilisées pour caractériser les phases solides. En revanche, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la relaxation magnétique du proton (RMN) sont particulièrement adaptées à l'étude des particules en dispersion. La diffusion aux petits angles (SAXS-USAXS) est une des seules techniques permettant de caractériser un système sur une large gamme de fractions volumiques et de taille, donc de la dispersion au solide.

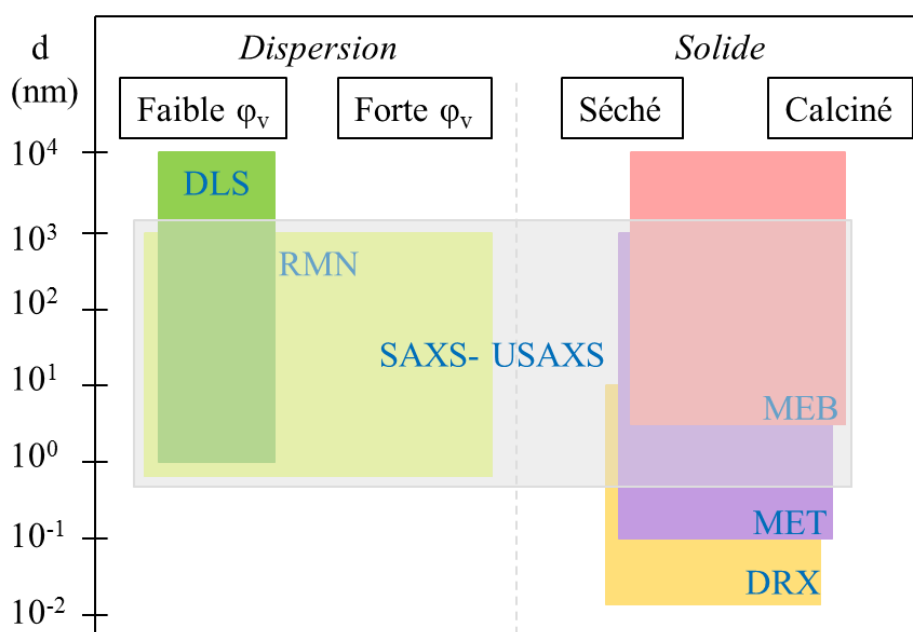


Figure 4. 1 : Techniques de caractérisation en fonction de l'état de la matière (liquide ou solide) et du domaine de taille analysé

Dans un premier temps, nous chercherons à déterminer la relation structurale qui existe de la dispersion au solide poreux par des techniques de diffusion des rayons X (SAXS). Puis nous nous focaliserons sur les phénomènes de surface de la boehmite intervenant d'abord à l'interface entre la boehmite et le solvant en dispersion puis sur leur évolution au cours de la centrifugation, du séchage et de la calcination. Nous caractériserons plus particulièrement l'évolution de la couche de solvation en

dispersion en fonction des solvants (résonance magnétique nucléaire RMN bas champs). Ces résultats ont été confrontés à une étude menée par dynamique moléculaire (DM) *ab initio* de l'interface pour modéliser l'adsorption des alcools sur la surface en dispersion. Enfin nous terminerons par l'observation de la microstructure (MEB, MET, DRX) du solide. Tous ces résultats nous permettent de proposer un schéma de la structuration de ces matériaux poreux dès la dispersion.

4.1. Relation structurale entre la dispersion et le solide final

4.1.1. Filiation de la microstructure de la dispersion au solide (SAXS)

4.1.1.1. Echantillons étudiés

Des mesures SAXS ont été réalisées sur les échantillons de boehmite à différentes fractions volumiques, des particules en dispersion jusqu'aux poudres séchées et calcinées (tableau 4. 1). Le but est de comprendre à quelle étape se structure les matériaux. Les dispersions ont été préparées comme dans la partie 3.1.1. Les poudres caractérisées sont les solides élaborés comme suivant le protocole présenté à la partie 2.1.2.

Tableau 4. 1 : Pourcentages volumiques des dispersions de boehmite préparées dans l'eau, éthanol et tert-butanol

Système « eau »	Système « éthanol »	Système « tert-butanol »
1,8%	1,7%	0,5%
3,0%	3,0%	1,0%
5,4%	5,1%	1,5%
6,8%	16,0%	2,0%
16,0%	Boeh-p-éthanol	Boeh-p-tert-butanol
Boeh-p-eau	Al-p-éthanol	Al-p-tert-butanol
Al-p-eau		

4.1.1.2. Calcul de l'épaisseur traversée sur poudre

Pour pouvoir comparer les différentes fractions volumiques entre elles, les spectres doivent être renormalisés par l'épaisseur de l'échantillon. Pour les mesures sur dispersion, l'épaisseur du capillaire peut être déterminée facilement. La mesure de l'épaisseur macroscopique e_s d'un système désordonné de grains poreux est souvent pratiquement impossible car une épaisseur très fine de l'échantillon est considérée pour éviter la forte absorption du matériau. On peut alors calculer une épaisseur apparente e_b à partir de la transmission T qui est le rapport entre le faisceau transmis par l'échantillon et le faisceau transmis par la cellule. Ainsi, l'épaisseur apparente que nous utiliserons pour traiter nos données est calculée suivant l'équation suivante [158] :

$$e_b = -\frac{\ln(T)}{\mu_{solide}} \quad \text{Equation 4. 1}$$

Où μ_{solide} est le coefficient d'absorption calculé à partir de la composition de la poudre sèche ($\mu_{boehmite}=100,01 \text{ cm}^{-1}$) et calcinée ($\mu_{alumine}=83,97 \text{ cm}^{-1}$).

4.1.1.3. Evolution structurale

Les spectres SAXS correspondant aux systèmes « eau », « éthanol » et « tert-butanol » aux diverses concentrations sont présentés sur la figure 4. 2. Pour le système dans l'eau, on observe un pic de corrélation, correspondant à la distance inter-particules, qui se déplace vers les plus grandes valeurs de q en concentrant les particules jusqu'au produit sec. Plus les particules sont concentrées, plus la distance les séparant est faible. Dans l'éthanol, un pic de corrélation moins bien défini apparaît et suit la même tendance. En revanche, dans le tert-butanol, les courbes se superposent dès les plus faibles fractions volumiques en dispersion jusqu'au produit sec. Chaque système suit une évolution continue en fonction de la concentration (évolution continue des pics avec Φ_v). Il y a donc une correspondance entre les propriétés de la dispersion et celles du matériau final séché. On observe une légère oscillation à des valeurs de q intermédiaires autour de $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas de la poudre calcinée. Cette oscillation est probablement due à une légère réorganisation des cristallites lors de la calcination. Une analyse plus poussée n'a pas été entreprise dans cette étude.

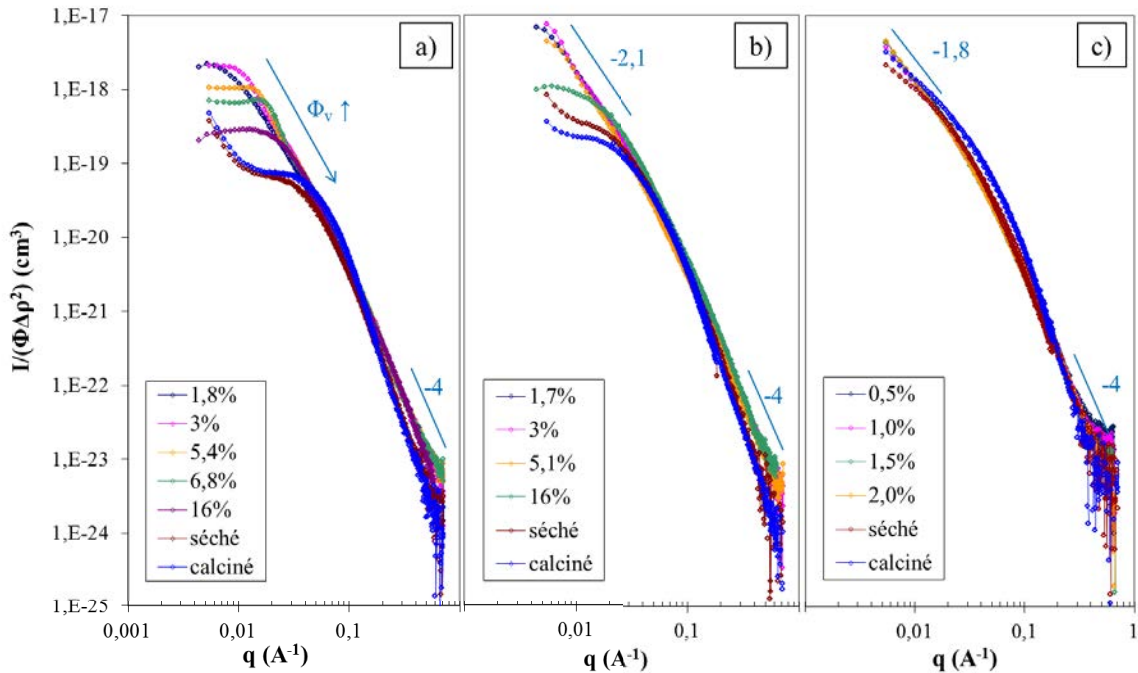


Figure 4. 2 : Spectres SAXS de particules de boehmite dispersées dans l'eau (a), l'éthanol (b) et le tert-butanol (c) à différentes fractions volumiques, du régime dilué à concentré, puis séché et calciné

4.1.1.4. Loi de gonflement

A partir de la position des pics de structure, les distances caractéristiques d'interaction peuvent être extraites en fonction de la fraction volumique de solvant. La distance interparticulaire est donnée par la relation :

$$D = \frac{2\pi}{q_{pic}} \quad \text{Equation 4. 2}$$

L'évolution de cette distance avec la concentration revient à déterminer la loi de gonflement d'un système. Cette loi renseigne sur la géométrie des particules. La figure 4. 3 illustre les trois lois de gonflement pouvant être rencontrées. Une géométrie très plane développe une loi de gonflement en 1D, des objets cylindriques en 2D, et des objets sphériques en 3D. La représentation logarithmique de la distance caractéristique D en fonction de la fraction volumique en boehmite est une manière simple de déterminer la loi de gonflement. De cette manière, les objets de dimension 1 suivent une loi de gonflement de pente -1, ceux de dimensions 2 et 3 des pentes -1/2 et -1/3 respectivement.

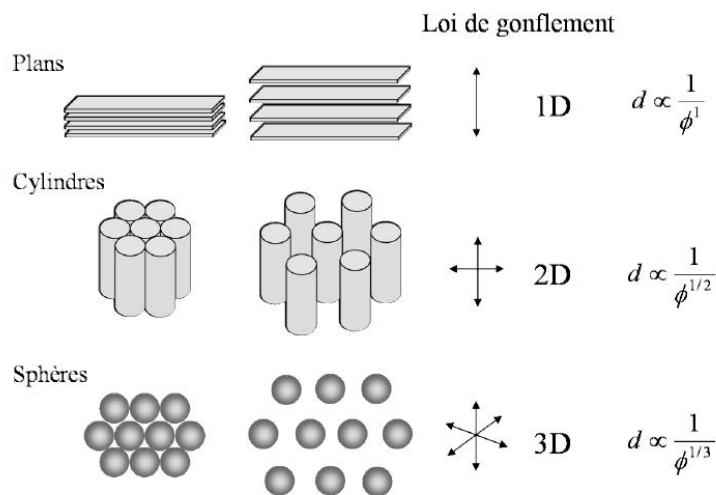


Figure 4. 3 : Relations entre la loi de gonflement et la forme des particules (tiré de Eyssautier [5])

La loi de gonflement des particules a été identifiée uniquement pour le système « eau » car les pics sont bien définis. Nous avons calculé la distance inter-objets sur les spectres des fractions volumiques précédentes. Pour avoir plus de points et donc plus de précision, nous avons également déterminé les pics de structure des dispersions dans l'eau analysées en rhéo-SAXS au cisaillement nul (chapitre 3). La figure 4. 4 montre que la pente de la droite reliant la distance inter-particules à la fraction volumique est de -1/2, et correspond donc à une loi de gonflement 2D. La géométrie des agrégats dans l'eau est donc plutôt cylindrique. Ce résultat confirme que les objets sont anisotropes dans l'eau et sont donc susceptibles de s'orienter sous cisaillement (chapitre 3). La fraction volumique

de 100% correspond à la poudre séchée et calcinée. La distance inter-cristallite a été déterminée à environ 10 nm sur le produit séché calciné. En considérant que les particules de la poudre ne sont pas en contact après séchage et calcination (porosité), cette distance inter-particulaire correspondrait au diamètre poreux. La physisorption d'azote sur le solide calciné donne un diamètre poreux de 6,2 nm en accord avec la distance inter-particulaire d'une dizaine de nanomètres, à la précision de la détermination des pics près.

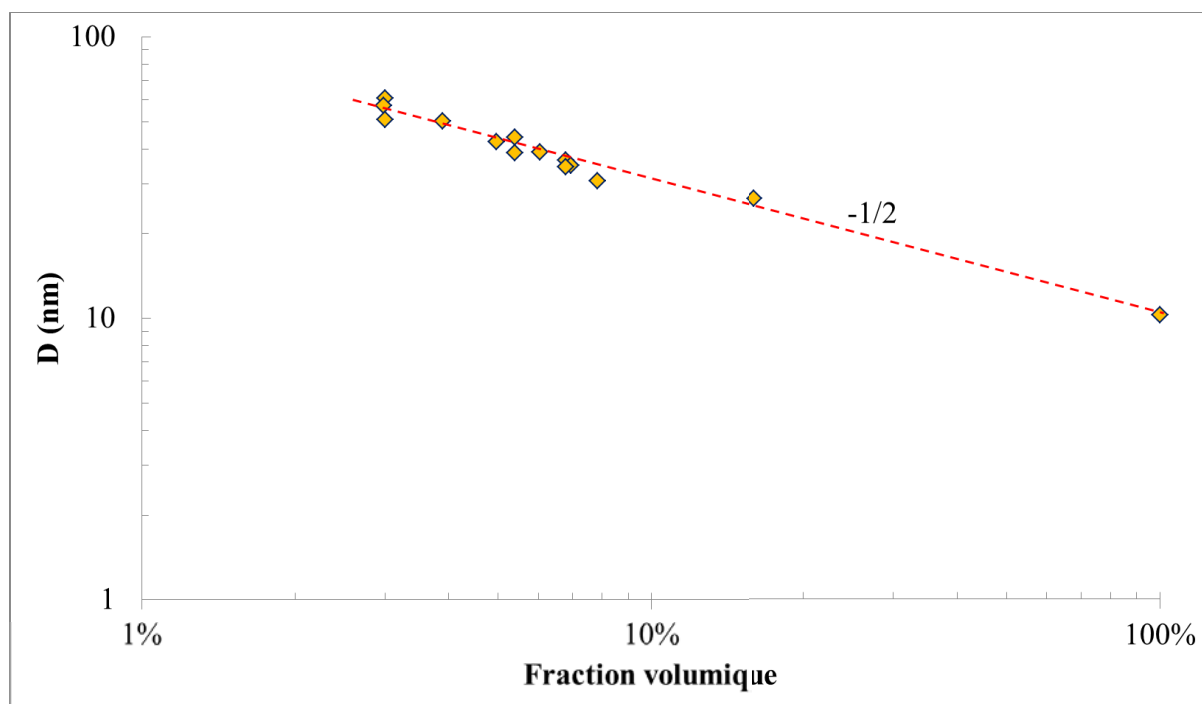


Figure 4. 4 : Loi de gonflement 2D pour le système « eau ». Les pentes des lois de gonflement 1D et 3D sont données à titre indicatif.

4.1.2. Evolution de l'agrégation/agglomération

Nous avons mis en évidence dans le chapitre 2 (partie 2.3.2) que le diamètre et le volume poreux suivaient une évolution linéaire avec la fraction massique de solvants miscibles introduits. Comme nous venons de voir que les propriétés structurales du matériau final étaient héritées des propriétés de la dispersion, nous avons suivi l'évolution de la taille des agrégats en dispersion et du diamètre poreux du matériau en fonction de la quantité de tert-butanol introduit par rapport à l'éthanol. La figure 4. 5 présente ces évolutions. La taille des agrégats de boehmite a été mesurée par DLS et la taille des pores de l'alumine résultante sous forme de poudre est le diamètre poreux médian déterminé par physisorption d'azote. Alors que le diamètre poreux évolue linéairement, la taille des agrégats augmentent presque exponentiellement avec la quantité de tert-butanol du mélange.

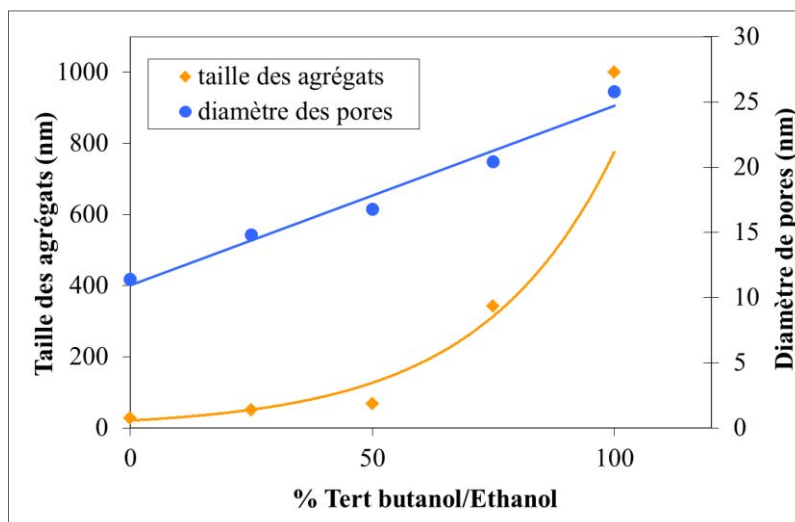


Figure 4. 5 : Evolution de la taille des agrégats et du diamètre poreux avec le pourcentage de tert-butanol/éthanol

L'aggrégation est bien favorisée par l'ajout de tert-butanol et les propriétés texturales en sont directement impactées. Mélanger plusieurs solvants revient à considérer un solvant dont les propriétés, comme la constante diélectrique et l'encombrement stérique, sont intermédiaires, pondérées par la quantité de chacun des solvants. En conséquence, les interactions entre les particules et donc l'aggrégation sont également moyennées [159].

4.2. Interface boehmite/solvant

L'aggrégation est directement liée aux phénomènes intervenant en surface des particules. Mais comment le solvant agit sur la boehmite pour modifier l'aggrégation des particules ? Les alcools et la surface de la boehmite présentent des groupements hydroxyles et peuvent donc interagir par liaisons hydrogène. Une étude plus approfondie de l'interface entre la boehmite et le solvant se justifie et fait l'objet de la suite de ce chapitre.

4.2.1. Couches de solvation

L'étude du proton par relaxométrie RMN permet de suivre la dynamique des fluides dans les média poreux comme l'adsorption de l'eau ou tout autre solvant protoné sur la surface des particules. La RMN consiste à appliquer des impulsions électromagnétiques sur un noyau d'intérêt, de spin nucléaire non nul, par exemple ici le proton ^1H . Ces noyaux sont excités. La relaxation est le retour à l'équilibre thermodynamique du système. Les temps de relaxation caractéristiques, T_1 et T_2 , correspondent respectivement au retour de l'aimantation longitudinale et à la destruction de l'aimantation transversale. Ces deux temps de relaxation sont sensibles au confinement poreux [160-162]. Plus le confinement est important, plus la relaxation est rapide et donc les temps de relaxation sont faibles (figure 4. 6).

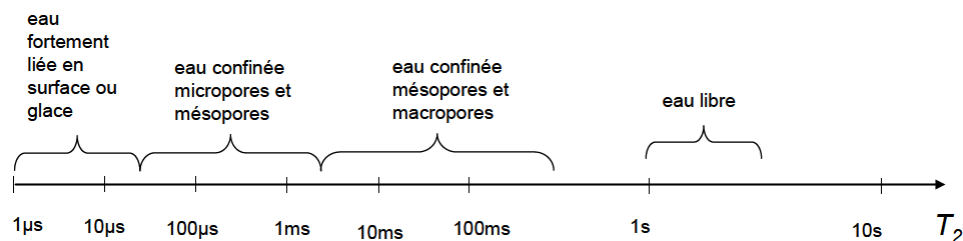


Figure 4. 6 : Ordres de grandeur des temps de relaxation T2 du proton de l'eau pour différents états [161]

Ces différents types de protons (du solvant libre, de la couche de solvation...) présentent des temps de relaxation très différents, et permettent de décrire l'aire interfaciale. En accord avec les études menées par Zimmerman, Flauder et Gex [160, 161, 163], nous avons considéré que la couche de solvation est homogène et d'épaisseur λ . C'est-à-dire que les protons présents dans la couche de solvation sont équivalents du point de vue des temps de relaxation RMN. A l'aide de l'équation suivante, il est possible de calculer l'épaisseur de la monocouche de solvant autour des particules de boehmite :

$$S_{spé} = \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2,b}}}{\frac{1}{T_{2,s}} - \frac{1}{T_{2,b}}} \times \frac{1}{\rho \lambda C} \quad \text{Equation 4. 3}$$

Avec $S_{spé}$ la surface spécifique du solide, T_2 le temps de relaxation transversale de la dispersion, $T_{2,b}$ et $T_{2,s}$ les temps de relaxation T_2 du solvant et de surface (sous forme de poudre) respectivement, λ l'épaisseur de la couche de solvant autour des particules, C concentration massique dans la dispersion.

L'épaisseur de la monocouche de solvant a donc été calculée suivant l'équation 4.3 pour des particules de boehmite dispersée dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol (tableau 4. 2). Une surface spécifique de 336 m²/g, correspondant à celle de la boehmite, a été utilisée.

Tableau 4. 2 : T1 et T2 mesurés pour les différents solvants, poudre et dispersion, et calcul de l'épaisseur de la monocouche de solvant autour des particules

<i>Solvant</i>	<i>T1(ms)</i>	<i>T2(ms)</i>	<i>Concentration massique (g/m³)</i>	<i>λ (nm)</i>
Eau	3131	2520	-	-
Ethanol	1970	1916	-	-
Tert-butanol	842,8	842,8	-	-
Pural SB3	82,1	0,4	-	-
Dispersion Eau	2121	251,7	12,5	0,31
Dispersion Ethanol	1771	1446,5	13,4	0,018
Dispersion Tert-butanol	783	779,6	11,69	0,012

D'après les travaux réalisés par D'Orazio [164], une molécule d'eau a un diamètre de 0,39 nm. Une monocouche d'eau de 0,31 nm correspond donc à 0,8 molécule d'eau. Les épaisseurs des monocouches d'éthanol et de tert-butanol sont très largement inférieures à celle formée par l'eau. Ainsi, ces mesures montrent que la solvation de la boehmite est favorisée avec l'eau. En revanche, l'éthanol et le tert-butanol ne semblent pas ou peu s'adsorber sur la surface de la boehmite.

4.2.2. Modélisation moléculaire *ab initio* de l'interface boehmite/solvant

Les expériences de rhéologie, diffusion des rayons X, porosimétrie au mercure, nous ont montré que la nature du solvant influe sur la structuration de la boehmite en dispersion à l'échelle de la particule. La relaxométrie RMN du proton montre que l'épaisseur de la couche de solvation autour des particules de boehmite varie en fonction du solvant considéré. Mais quelle est la force motrice de cette structuration ? La modélisation moléculaire est de plus en plus utilisée pour comprendre et prévoir la structure et la réactivité des molécules. La dynamique moléculaire, plus particulièrement, permet de calculer le mouvement des molécules et donc de simuler l'évolution des systèmes dans le temps en prenant en compte l'agitation thermique due à la température. Nous avons mené une série de calculs par dynamique moléculaire *ab initio* pour obtenir des modèles d'interfaces boehmite/solvants afin de rationaliser les interactions et la structuration de la boehmite en présence des différents solvants. La méthode utilisée pour ces calculs est décrite dans l'Annexe D. Les modélisations ont été réalisées sur la face majoritaire de la boehmite, la face basale (010) [21], au point de charge nul.

4.2.2.1. Recouvrement de la surface

Le nombre de molécules de solvant de la première couche à l'interface solide/liquide par unité de surface a été calculé (tableau 4. 3) et un aperçu du recouvrement de la surface (010) au temps t , en fonction du solvant est montré sur la figure 4. 7. Ce taux de recouvrement ne peut être comparé à celui d'une poudre de boehmite polycristalline. Il correspond au nombre de molécules en interaction avec la surface $\text{AlOOH}(010)$ dans la première couche à l'interface liquide/solide. On voit très clairement que trois fois plus de molécules d'eau s'adsorbent sur la surface que de molécules de tert-butanol. Dans la suite, nous chercherons à comprendre l'origine et les conséquences de ces différences.

Tableau 4. 3 : Calcul du recouvrement de la surface boehmite (010) par les solvants

<i>Solvant</i>	<i>Nombre de molécules de solvant par unité de surface (molécules/nm²)</i>
Tert-butanol	5
Ethanol	9
Eau	15

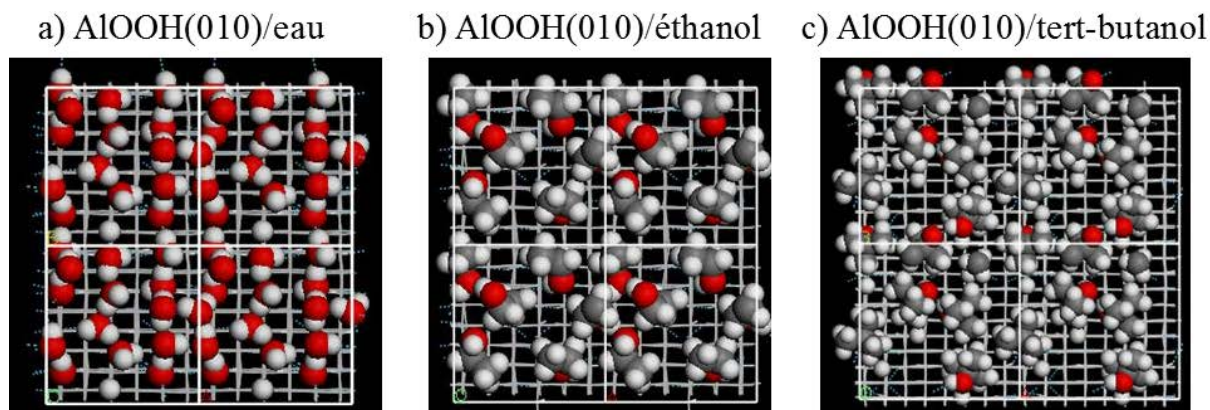


Figure 4. 7 : Aperçu du recouvrement de la surface (010) par les molécules d'eau (a), d'éthanol (b) et de tert-butanol (c). Les atomes d'oxygène sont en rouge, de carbone en gris et d'hydrogène en blanc.

4.2.2.2. Effet stérique

En premier lieu, la gêne stérique des alcools peut être responsable de leur plus faible adsorption sur la surface. Les volumes de Van der Waals des molécules de solvants sont donnés dans le tableau 4. 4. La molécule d'eau est plus de quatre fois moins volumineuse que la molécule de tert-butanol. Elle a donc plus de place pour s'adsorber à la surface. La corrélation entre l'encombrement stérique des alcools et le recouvrement sur la surface est clairement mise en évidence, mais n'est pas le seul critère à prendre en compte pour expliquer la structuration de la boehmite dans ces solvants.

Tableau 4. 4 : Volume de Van der Waals des molécules de solvants

<i>Solvant</i>	<i>Volume des molécules de solvant (\AA^3)</i>
Tert-butanol	87
Ethanol	53
Eau	19

4.2.2.3. Energie interfaciale

Les énergies interfaciales ont été calculées entre la surface de la boehmite et les trois solvants considérés dans l'étude (eau, éthanol, tert-butanol). Les résultats de la modélisation sont regroupés dans le tableau 4. 5.

Tableau 4. 5 : Energies interfaciales calculées pour des différents solvants en contact avec la surface (010) de la boehmite

<i>Solvant</i>	<i>Energie interfaciale (mJ/m²)</i>	<i>Constante diélectrique</i>
Sans solvant (vide)	657	-
Tert-butanol	548	12,4
Ethanol	445	24,0
Eau	270	80,0

On constate que toutes les énergies interfaciales sont positives. La création d'une interface (010) à partir d'une structure massive de boehmite est donc endothermique. On remarque également que créer une interface boehmite/vide est énergétiquement moins favorable qu'une interface boehmite/solvant. Des trois solvants, l'interface boehmite-eau présente l'énergie interfaciale la plus faible. Il est donc moins coûteux en énergie de mettre en contact la boehmite avec de l'eau plutôt que du tert-butanol. L'énergie interfaciale est inversement proportionnelle à la mouillabilité. Plus cette énergie est faible, plus la mouillabilité est importante. La surface exposée au solvant devient alors plus grande. La solvation de la boehmite est favorisée en présence d'eau stabilisant ainsi les particules en dispersion. Cela peut expliquer pourquoi la dispersion dans l'eau favorise la formation de petits agrégats. Inversement, le coût énergétique lié à la mise en contact de la boehmite avec le tert-butanol est tel que le solvant ne protège plus le système de l'agrégation *via* la couche de solvation et favorise son agrégation.

Ainsi, la plus faible affinité du tert-butanol couplée à son plus fort encombrement stérique peut expliquer sa plus faible adsorption à la surface et donc l'agrégation rapide des particules.

4.2.2.4. Distribution angulaire des hydroxyles de surface

Afin de mieux comprendre l'interaction des hydroxyles de surface avec le solvant, la distribution angulaire des groupements OH de la boehmite par rapport à la normale de la surface a été reportée sur la figure 4. 8 et calculée comme dans [96, 97]. L'angle θ représente l'angle formé entre la normale à la surface et l'hydroxyle de surface. Sans aucun solvant, les groupements OH de surface sont naturellement orientés en moyenne à 52° par rapport à la normale et pointent donc vers un autre hydroxyle de surface (figure 4. 9 a). La présence d'un solvant modifie cette distribution qui se divise en deux populations. Une première population d'hydroxyle est observée autour de 45° et une deuxième vers 66° . Dans la suite, nous considérerons que pour $\theta > 45^\circ$, les OH interagissent avec d'autres hydroxyles de surface (figure 4. 9 a), et pour $\theta \leq 45^\circ$, les hydroxyles de surface sont en

interaction avec le solvant (ou le vide) (figure 4. 9 b). La proportion de chaque population varie d'un solvant à l'autre.

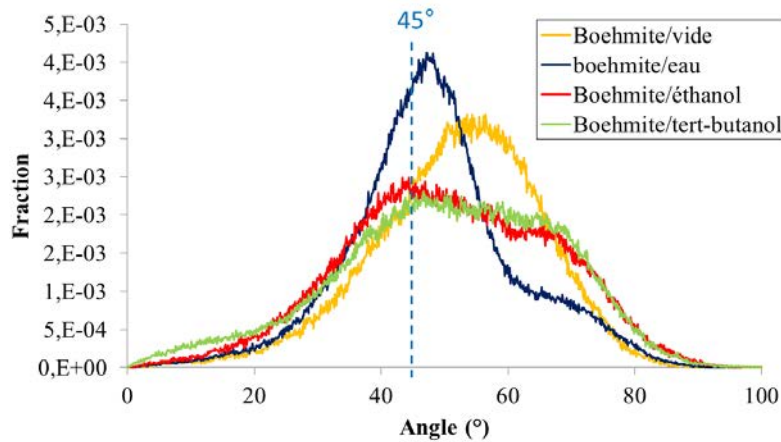


Figure 4. 8 : Distribution angulaire normalisée des OH de surface par rapport à la normale à la surface, en contact avec les solvants ou le vide

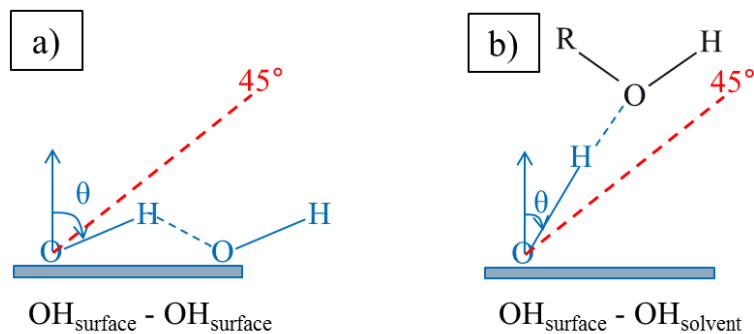


Figure 4. 9 : Interaction entre deux hydroxyles de surface pour $\theta > 45^\circ$ (a), interaction avec le solvant (ou le vide) pour $\theta \leq 45^\circ$ (b)

En intégrant les aires sous les courbes de la figure 4. 8 pour $\theta \leq 45^\circ$ et $\theta > 45^\circ$, le pourcentage d'hydroxyles s'orientant vers le solvant (ou vide) ou vers un autre hydroxyle est reporté sur la figure 4. 10. En l'absence de solvant, une majorité des hydroxyles de surface (70%) s'orientent vers un autre hydroxyle de surface et interagissent par des liaisons hydrogène. L'ajout du tert-butanol perturbe l'état de surface. 37% des hydroxyles de surface de la boehmite interagissent avec le solvant et forment un angle moyen de 45° avec la normale à la surface. La majorité des hydroxyles de surface (63%) s'orientent vers 66° par rapport à la normale en présence du tert-butanol. Au contact de l'éthanol, puis de l'eau, de plus en plus de groupes OH de surface interagissent avec le solvant au détriment des interactions inter hydroxyles de surface. Ce résultat confirme que la boehmite a moins d'affinité avec le tert-butanol qu'avec l'éthanol puis l'eau, ce qui favoriserait les particules à interagir entre elles, et

ainsi provoquerait l'agrégation de la boehmite. Cependant, les différences entre les trois solvants ne sont pas assez significatives pour attribuer les phénomènes observés uniquement à l'orientation des hydroxyles de surface.

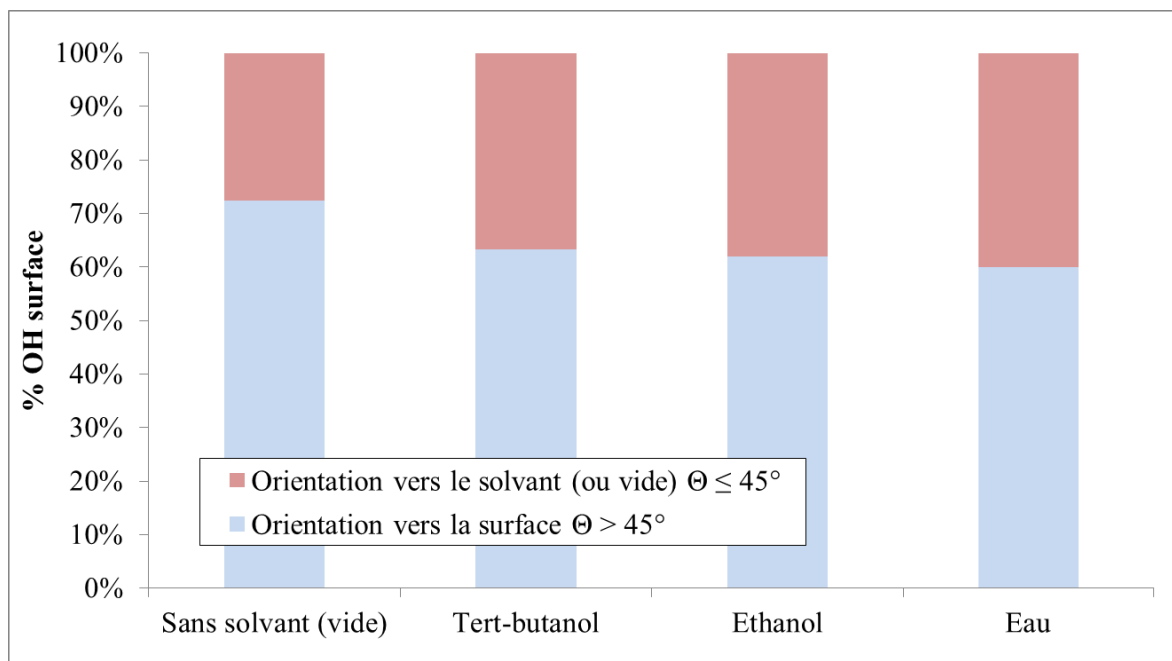


Figure 4. 10 : Pourcentage d'hydroxyles de surface orientés vers le solvant (ou le vide) ou vers un autre groupement OH de surface en fonction du solvant

4.2.2.5. Distribution angulaire des hydroxyles du solvant

La variation angulaire a également été calculée en considérant cette fois les hydroxyles du solvant. L'intégration de l'aire sous la courbe de distribution angulaire (non présentée ici) permet de calculer le pourcentage d'hydroxyles du solvant orientés vers la surface ($\theta > 90^\circ$) ou orientés vers le solvant ($\theta \leq 90^\circ$) (figure 4. 11). Quel que soit le solvant, les hydroxyles du solvant s'orientent majoritairement vers la surface. Une plus grande quantité d'hydroxyles du solvant est tournée vers la surface avec le tert-butanol. Cette quantité diminue au contact de l'éthanol puis de l'eau. Cette observation peut être corrélée avec la gêne stérique occasionnée par les alcools. Plus la molécule de solvant est volumineuse, plus elle est contrainte de s'orienter perpendiculairement à la surface.

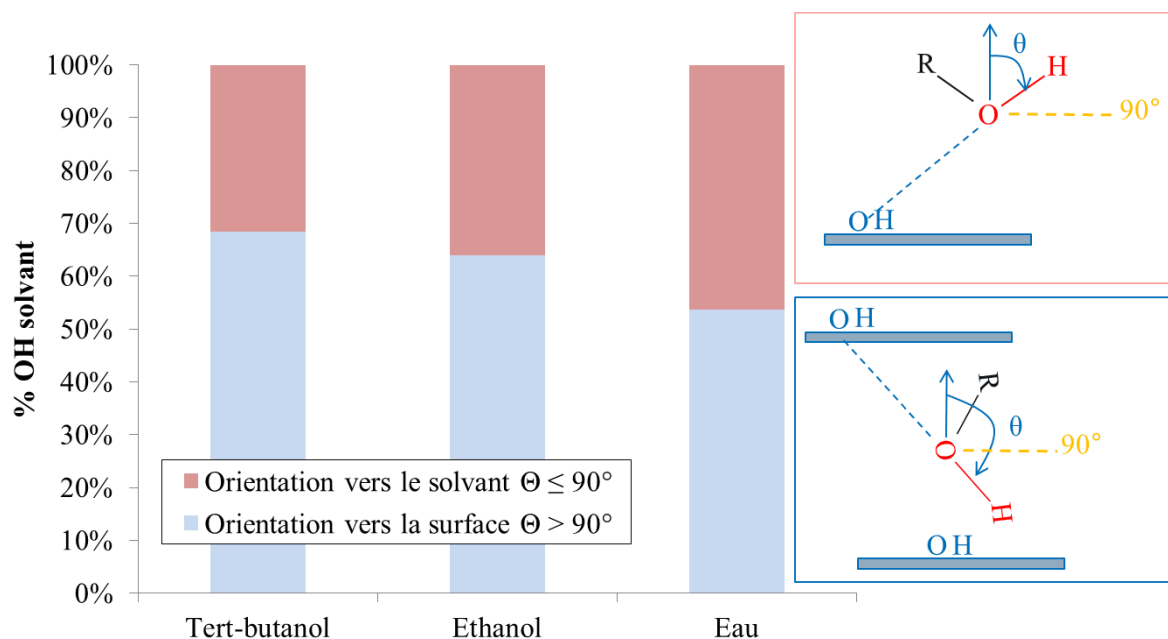


Figure 4. 11 : Pourcentages d'hydroxyles du solvant orientés vers la surface ou vers le solvant, en fonction du solvant

4.2.2.6. Mode d'interaction des hydroxyles

Les hydroxyles de surface et du solvant s'orientent différemment d'une part à cause de l'encombrement stérique des molécules de solvant et d'autre part en raison de leurs affinités avec la surface. Pour quantifier plus précisément le mode d'interaction des hydroxyles, les fonctions de distributions radiales entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la boehmite et du solvant ont été calculées (figure 4. 12). Ces fonctions permettent de déterminer le nombre moyen d'hydrogènes et d'oxygènes du solvant interagissant avec ceux de la surface, et ainsi d'évaluer le comportement donneur et accepteur du solvant. Elles permettent également de calculer la distance moyenne entre un atome d'oxygène et d'hydrogène.

Les fonctions de la figure 4. 12 sont toutes centrées sur un atome d'oxygène (en $r = 0$). Si cet oxygène correspond à un oxygène de l'hydroxyle de la boehmite (O_b), alors la fonction de distribution correspond à la corrélation de paires avec des hydrogènes du solvant (H_s). Inversement, si l'origine de la fonction est l'oxygène du solvant (O_s), alors la fonction de distribution radiale correspond aux paires entre les oxygènes du solvant (O_s) et l'hydrogène de la boehmite (H_b). L'intégration des fonctions de distribution radiale de la première sphère de coordination (premier pic) permet de calculer le nombre d'atomes H_s et O_s interagissant avec les atomes O_b et H_b , respectivement. L'abscisse du pic correspond à la distance O--H moyenne de la première sphère de coordination. Il est à noter que lors du calcul de ces fonctions, centrées sur un oxygène, l'hydrogène du groupe OH auquel il appartient n'a pas été pris

en compte. Le premier pic correspond donc à la liaison hydrogène entre un hydroxyle de la boehmite et le solvant (figure 4. 12). Le tableau 4. 6 regroupe ces calculs.

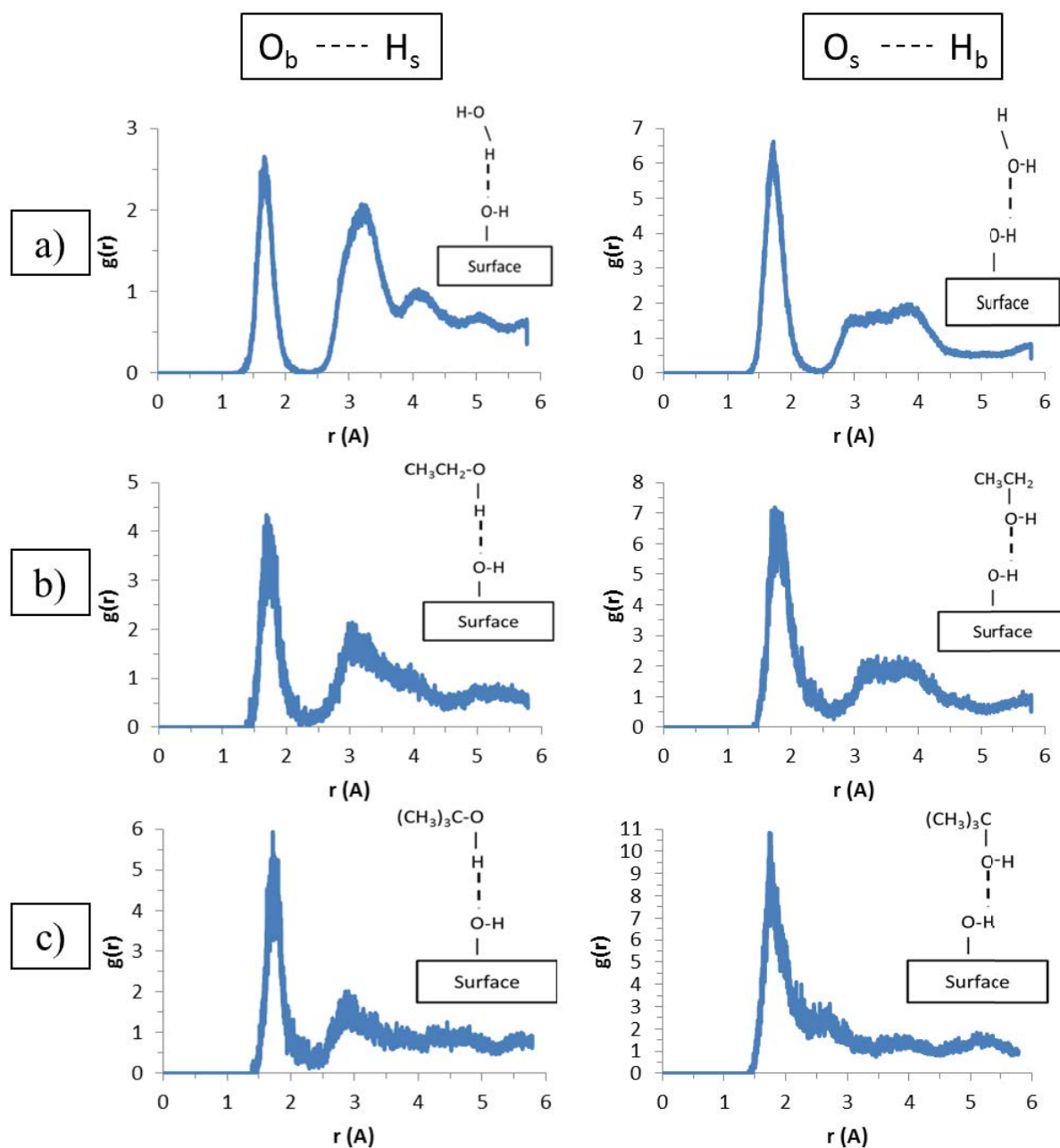
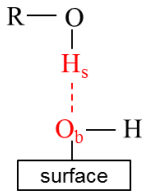
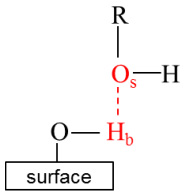


Figure 4. 12 : Fonction de distribution entre paires d'atomes d'oxygène et d'hydrogène de la surface de la boehmite et du solvant, en présence d'eau (a), d'éthanol (b) et de tert-butanol (c)

Tableau 4. 6 : Nombre moyen d'hydrogènes dans la 1^{ère} sphère de coordination et distance O--H moyenne

$O_b \cdots H_s$				$O_s \cdots H_b$		
 <p><i>Acide de Brønsted - accepteur</i></p>				 <p><i>Base de Lewis - donneur</i></p>		
<i>Solvants</i>	Distance moyenne O---H (Å)	Nombre moyen d'H	Nombre moyen d'H par unité de surface (nm ²)	Distance moyenne O---H (Å)	Nombre moyen d'H	Nombre moyen d'H par unité de surface (nm ²)
Tert-butanol	1,719	0,11	1,0	1,737	0,9	4,5
Ethanol	1,689	0,16	1,5	1,824	0,87	7,83
Eau	1,668	0,5	4,6	1,724	0,6	9,0

Quel que soit le solvant, le nombre de paires $O_s \cdots H_b$ est plus grand que celui des paires $O_b \cdots H_s$. Ces solvants se comportent donc comme des bases de Lewis. Le caractère amphotère de l'eau est mis en évidence, avec près de la moitié des hydrogènes qui agissent comme un acide de Brønsted et l'autre moitié comme une base de Lewis.

La densité surfacique des hydroxyles de surface $AlOOH$ (010) est de 9,3 hydroxyles/ nm². Le nombre de molécules de solvant adsorbées sur la surface est donné dans le tableau 4. 3. On peut donc calculer le nombre de coordination par unité de surface. Il apparaît clairement que l'interaction avec l'eau est favorisée.

La distance O--H moyenne avec l'eau est la plus courte dans ces deux types d'interaction par rapport aux autres solvants. En plus du fait que l'adsorption de l'eau soit favorisée par le nombre de coordination plus important que les alcools monohydriques, l'eau interagit donc plus fortement avec la surface. La distance O---H dans le cas $O_s \cdots H_b$ est plus grande pour l'éthanol. A ce jour, nous ne disposons pas de données nécessaires pour comprendre ce résultat.

4.2.2.7. Conclusion

La figure 4. 13 propose une représentation schématique de l'interface boehmite/solvant, récapitulant l'ensemble des résultats obtenus grâce à la dynamique moléculaire *ab initio*. Le trait pointillé bleu indique les interactions majoritaires. L'adsorption de l'eau à la surface de la boehmite

est favorisée d'une part par sa plus grande affinité avec la surface (mouillabilité), d'autre part par son caractère amphotère. De par sa petite taille, la molécule d'eau solvate d'autant plus la surface. Il en résulte une plus grande proximité avec la surface et donc une interaction plus forte. A l'opposé, les alcools agissent majoritairement comme donneur de doublet. La distance O---H pour ce mode d'interaction est supérieure à la distance calculée pour le mode accepteur. Il en résulte une interaction moins forte entre la boehmite et les alcools qu'avec l'eau. La taille plus importante de la molécule de tert-butanol et sa plus faible affinité avec la surface engendre un plus faible recouvrement de la boehmite. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les épaisseurs calculées par RMN et avec les résultats de la littérature [85]. Tous les hydroxyles de surface ne sont donc pas engagés dans une liaison avec l'alcool et peuvent interagir avec un autre hydroxyle de surface. L'agrégation de la boehmite est donc fortement favorisée en présence de tert-butanol. L'adsorption de l'éthanol sur la boehmite constitue un cas intermédiaire. Ses conclusions sont en accord avec les observations du chapitre 3.

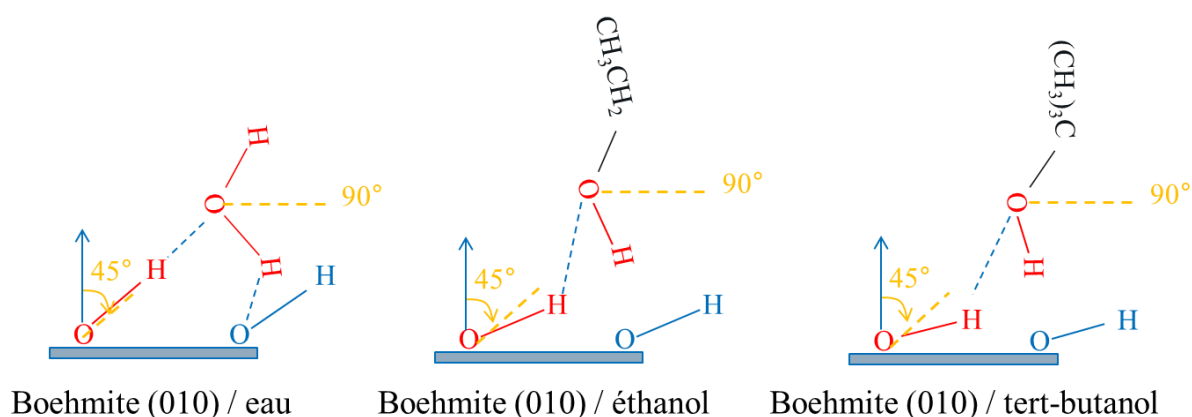


Figure 4. 13 : Schématisation de la surface (010) en présence des différents solvants

4.3. Microstructure

En conséquence de ces interactions à l'interface boehmite/solvants, l'agrégation (chapitre 3) et donc la porosité (chapitre 2) en sont modifiées. Le volume et diamètre poreux ainsi que la surface spécifique ont été caractérisés par physisorption à l'azote et par porosimétrie au mercure. Dans la suite, nous chercherons à observer la microstructure et notamment la porosité des solides par des techniques de microscopie.

4.3.1. Structure cristalline du solide

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer la matière sur des tailles de l'ordre du nanomètre. Il serait donc possible en théorie de mesurer la taille des cristallites. Les clichés obtenus par MET sont présentés sur la figure 4. 14 pour les trois solvants d'intérêt. Les cristallites sont très enchevêtrées et il est difficile de les distinguer les unes des autres lorsqu'elles sont posées sur une face basale. En revanche, l'épaisseur des cristallites est identifiable lorsque les particules sont disposées sur une face latérale. Dans les trois cas, l'épaisseur est identique et mesure 3-5 nm.

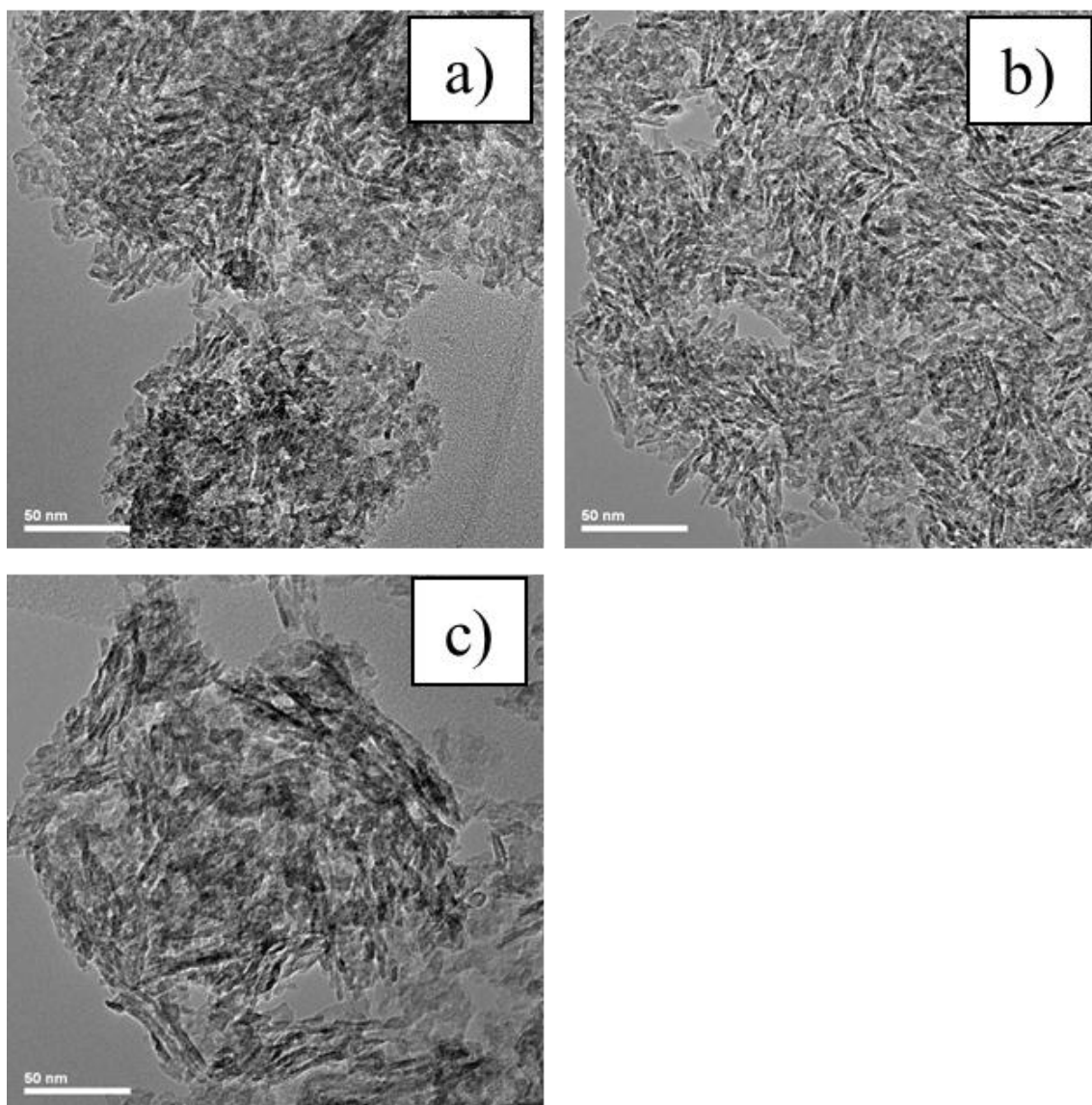


Figure 4. 14 : Clichés obtenus par MET de la poudre Pural SB3 traitée avec de l'eau (a), de l'éthanol (b) et du tert-butanol (c) et calcinée à 540°C/4h

Il a été vu que la surface spécifique est inchangée (chapitre 2 partie 2.3.2) quel que soit le solvant de dispersion (environ $240 \text{ m}^2/\text{g}$). La surface spécifique est généralement liée à la taille des cristallites (figure 1. 5). Les dimensions moyennes d'une plaquette sont accessibles par la diffraction des rayons X. Les figure 4. 15 et figure 4. 16 présentent les diffractogrammes des rayons X des trois boehmites séchées et des trois alumines calcinées correspondantes préparées avec l'eau, l'éthanol et le tert-butanol. A la vue des résultats, les diffractogrammes des boehmites et des alumines sont parfaitement superposables et montrent que la morphologie des cristallites n'est pas affectée par les solvants. Les dimensions des plaquettes de boehmite suivant les dimensions (020), (120) et (031) et d'alumine suivant (400) ont été calculées et reportées dans le tableau 4. 7. L'erreur relative sur la mesure étant de 10%, les faibles différences entre les valeurs sont quasiment toutes dans l'incertitude de la mesure et ne sont donc pas significatives. On peut donc considérer que la morphologie des cristallites n'est pas influencée par la présence d'alcool. Cela justifie tout à fait l'iso-surface spécifique obtenue. La différence de porosité ne se fait donc pas à l'échelle de la cristallite mais bien au niveau d'une sur-structure.

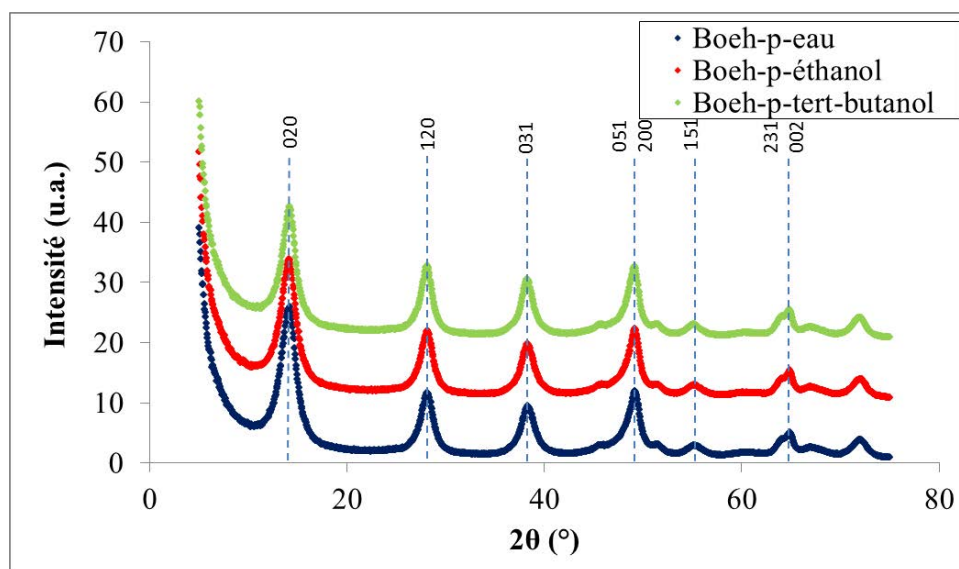


Figure 4. 15 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre de boehmite Pural SB3 Boeh-p-eau, Boeh-p-éthanol, Boeh-p-tert-butanol séchée à 100°C

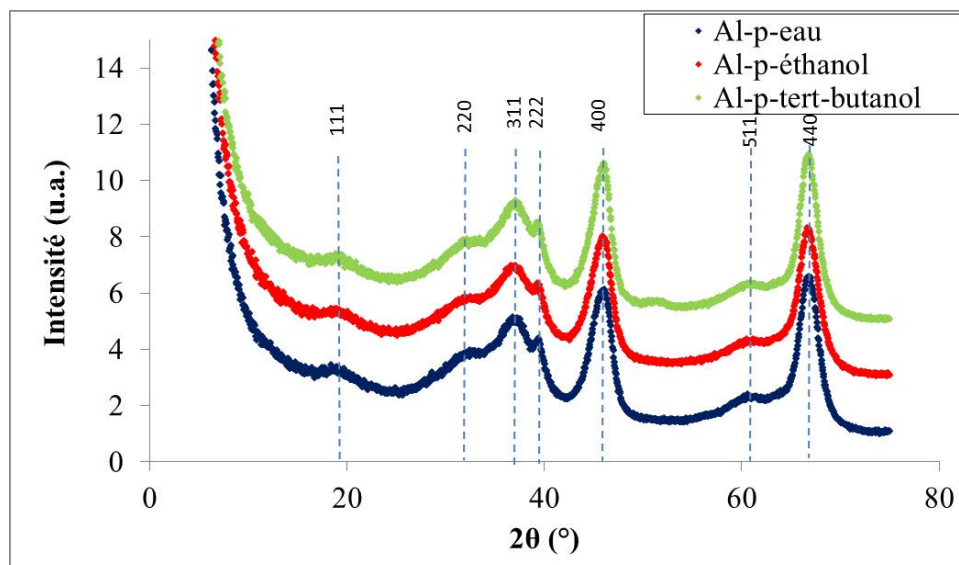


Figure 4. 16 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre d'alumine Pural SB3 Al-p-eau, Al-p-éthanol, Al-p-tert-butanol, calcinée à 540°C

Tableau 4. 7 : Dimensions des cristallites suivant les directions (020), (120) et (031) pour la boehmite et suivant (400) pour l'alumine obtenues par DRX (erreur relative sur la mesure : +/- 10%)

	<i>Boeh-p-eau</i>	<i>Boeh-p-éthanol</i>	<i>Boeh-p-butanol</i>	<i>Al-p-eau</i>	<i>Al-p-éthanol</i>	<i>Al-p-butanol</i>
$\varepsilon(020)$ (nm)	4,8	4,9	5,2	-	-	-
$\varepsilon(120)$ (nm)	5,2	5,3	5,8	-	-	-
$\varepsilon(031)$ (nm)	4,9	5,1	5,5	-	-	-
$\varepsilon(400)$ (nm)	-	-	-	4,8	4,6	5,4

4.3.2. Structure poreuse

Le polissage ionique permet l'obtention d'une surface très plane, idéale pour l'observation en MEB. Malgré la résolution de la technique de l'ordre de grandeur de la petite porosité (≈ 10 nm), nous avons réalisé des sections polies sur trois extrudés, préalablement préparés avec les trois solvants de l'étude. L'observation au MEB nous permet de comparer qualitativement les organisations de particules et les porosités. Les clichés sont reportés sur les figure 4. 17, figure 4. 18 et figure 4. 19.

Les échantillons Al-ex-eau et Al-ex-éthanol présentent des surfaces très homogènes sur toute la section. En regardant à plus fort grossissement, on distingue des entités blanches plutôt anisotropes d'une dizaine de nanomètres. Localement, ces entités semblent être orientées anisotropiquement. A

titre de repère, les tailles des agrégats formés en dispersion et détectés par SAXS dans l'eau (≈ 30 nm) et dans l'éthanol (≈ 50 nm) sont représentées. Les zones plus sombres sont moins denses et peuvent être attribuées à de la porosité. La taille de ces domaines sombres est très petite, d'une dizaine de nanomètres. Cependant, il est impossible de mesurer précisément la taille des pores et des agrégats pour ces deux échantillons car elle correspond à la limite de la résolution de la technique. Néanmoins, la comparaison à l'œil des clichés des figure 4. 17 et figure 4. 18 au plus fort grossissement montre que la matrice poreuse de l'échantillon préparé avec l'éthanol (figure 4. 18) est moins dense que celle formée avec l'eau (figure 4. 17). Les entités semblent légèrement plus grosses. Ces observations confortent les analyses par porosimétrie au mercure (tableau 2. 9) (Al-ex-eau : $D_p = 6,7$ nm $V_p = 0,39$ ml/g ; Al-ex-éthanol : $D_p = 9,8$ nm $V_p = 0,51$ ml/g). Ces faibles diamètres poreux, inférieurs à 10 nm, ne sont pas détectables sur les images et proviennent probablement de la porosité intra-agrégat, c'est-à-dire à l'intérieur des entités blanches observées sur ces clichés.

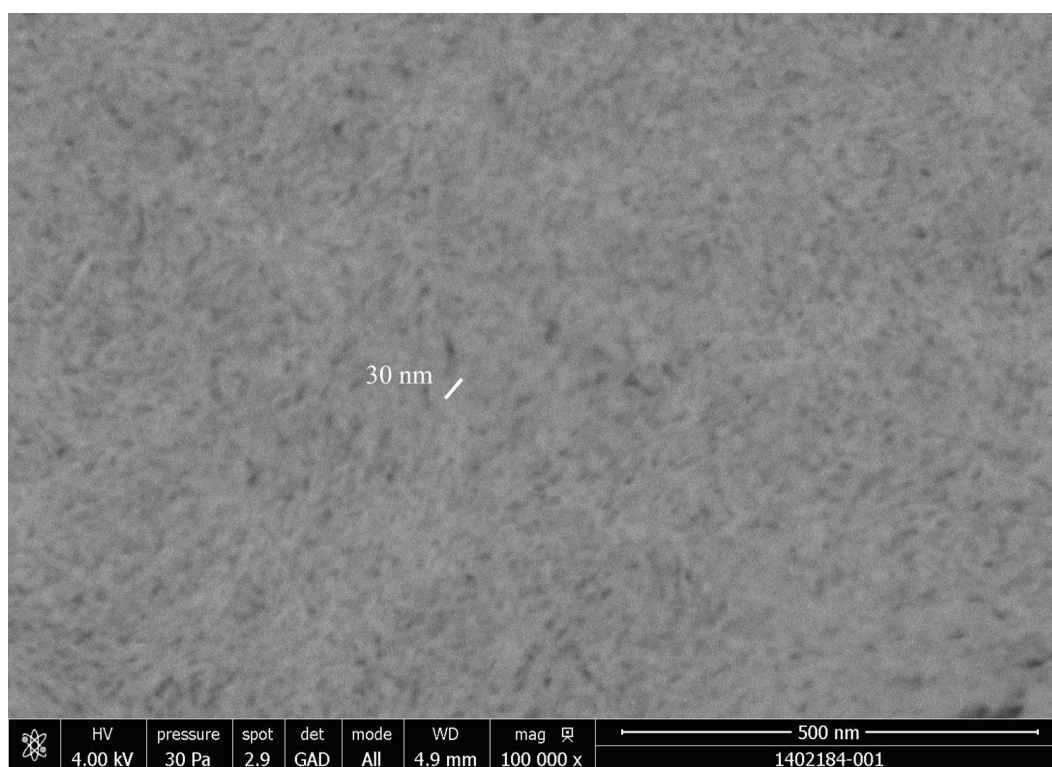
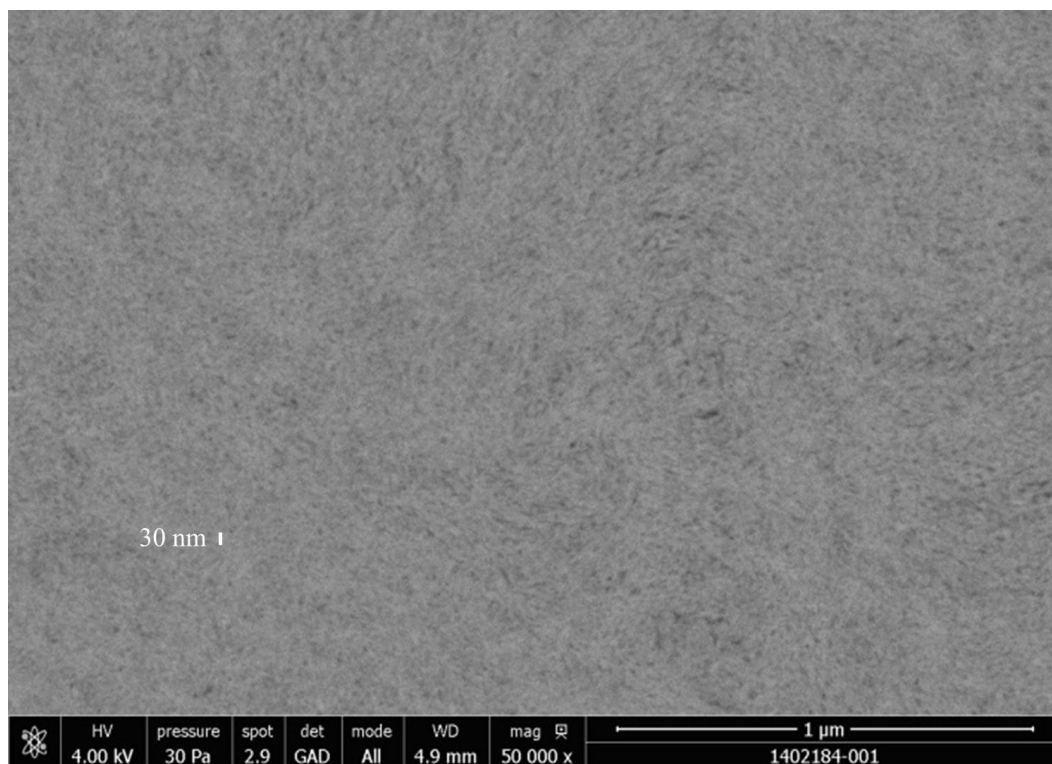


Figure 4. 17 : Clichés MEB sur section obtenue par polissage ionique d'un extrudé calciné issu de la boehmite mélangée avec de l'eau (Al-ex-eau)

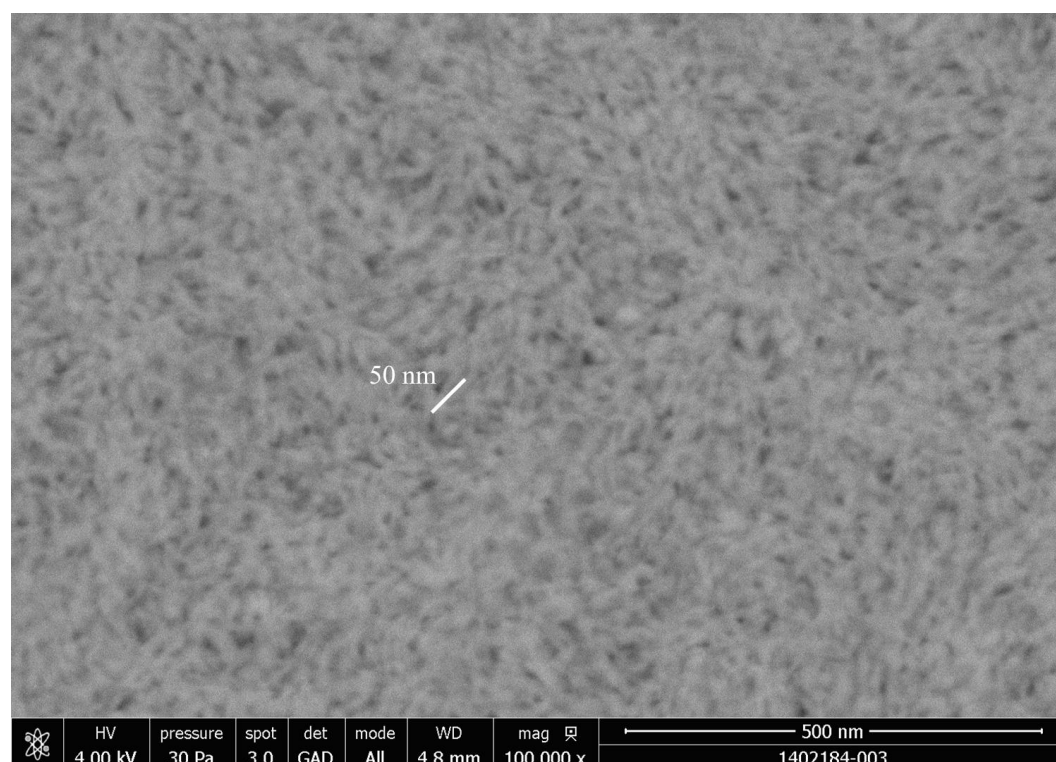
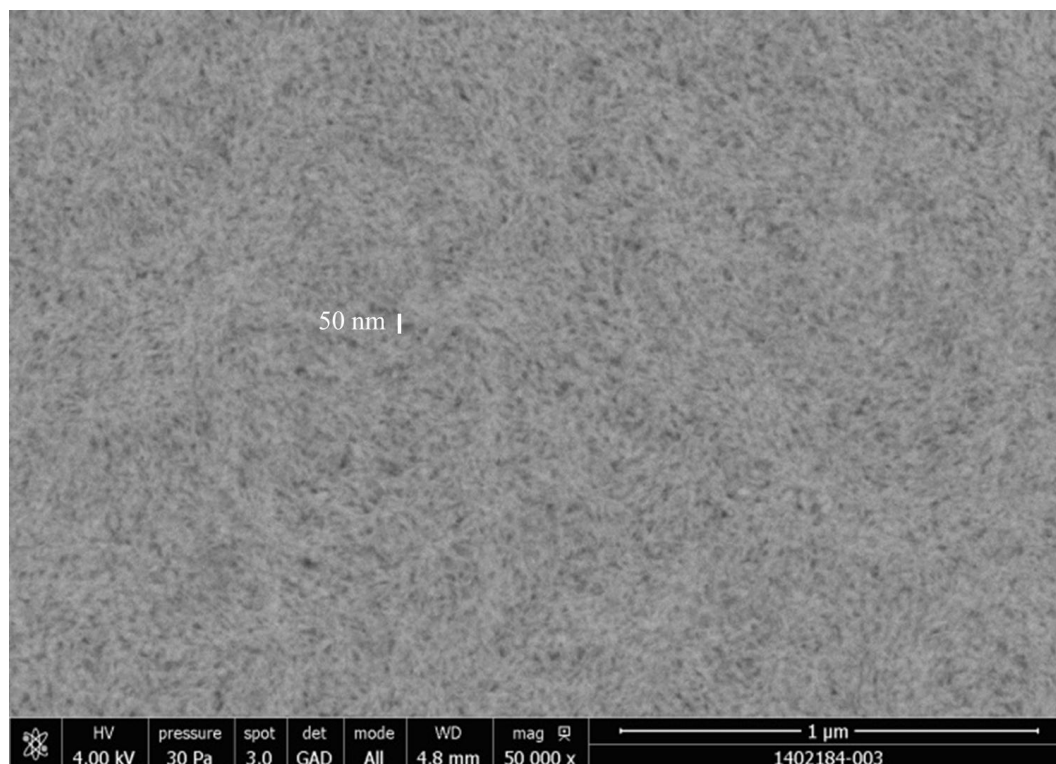


Figure 4. 18 : Clichés MEB sur section obtenue par polissage ionique d'un extrudé calciné issu de la boehmite mélangée avec de l'éthanol (Al-ex-ethanol)

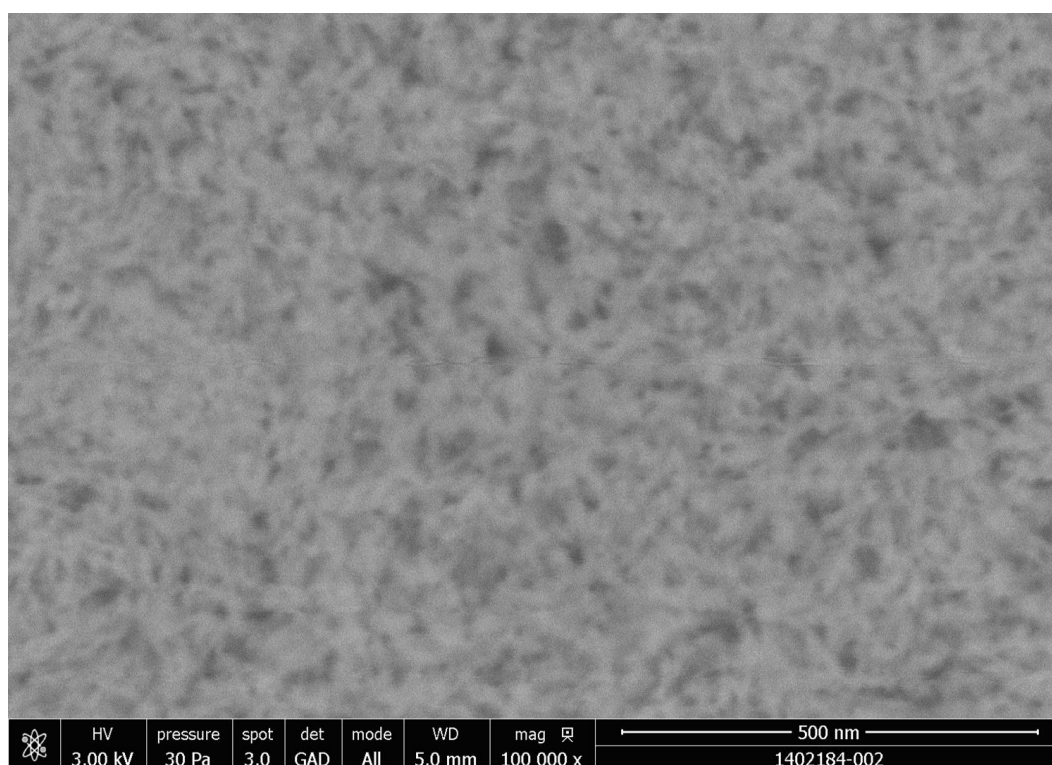
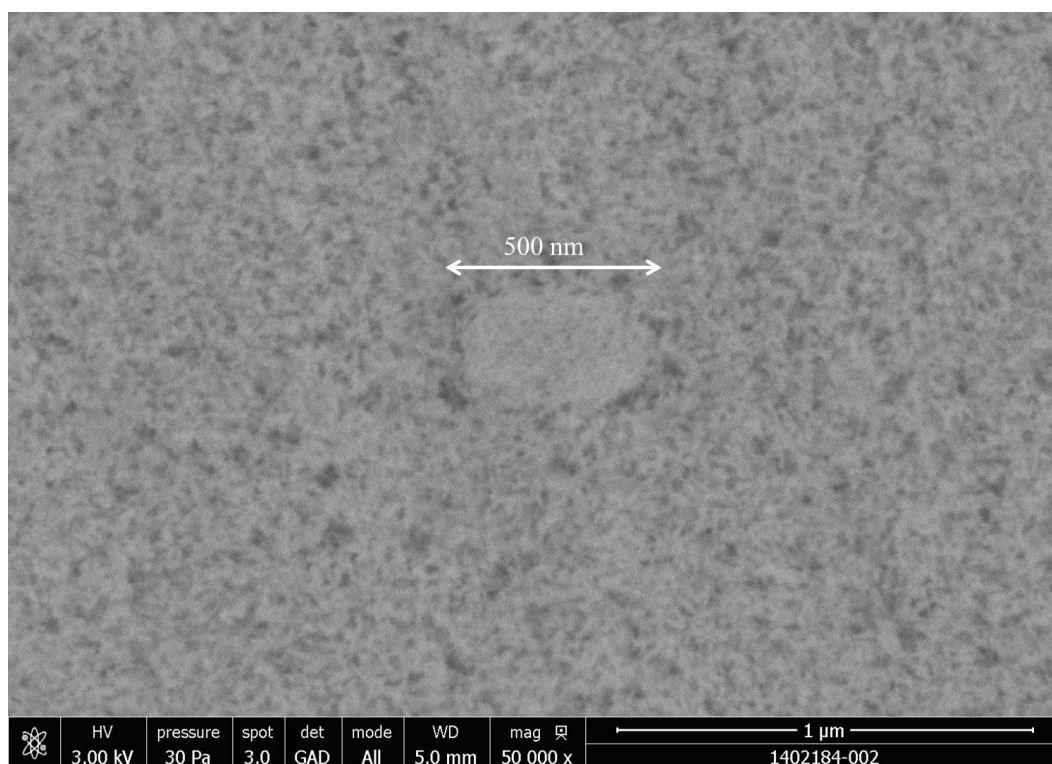


Figure 4. 19 : Clichés MEB sur section obtenue par polissage ionique d'un extrudé calciné issu de la boehmite mélangée avec du tert-butanol (Al-ex-tert-butanol)

Contrairement aux échantillons décrits précédemment, la surface du support Al-ex-tert-butanol (figure 4. 19) présente quelques hétérogénéités bien définies. On observe deux zones de contrastes différents. Les zones les plus denses sont bien délimitées et forment des grains très polydisperses, de quelques centaines de nanomètres à quelques microns (une seule hétérogénéité d'environ 500 nm est montrée ici). Un fort grossissement de la zone la plus aérée montre une porosité plus importante, des entités plus grosses et, semble-t-il, moins anisotropes et homogènes en répartition que dans l'eau. Il faut toutefois rester prudent quant à la quantification des objets constituant la microstructure, faute de précision sur l'observation. Un traitement de l'image par analyse des niveaux de gris pourrait aider à l'interprétation. Un tel traitement n'a pas été réalisé ici car la netteté des clichés n'est pas suffisante, due à la limite de détection de l'appareil. La porosimétrie au mercure nous indique que cet échantillon présente deux porosités : une « petite porosité » centrée autour de 11 nm, et une plus « grande porosité » de distribution très large variant entre 15 et 70 nm qui représente 50% de la porosité. La grande porosité résulte sans conteste des zones sombres présentes sur les clichés, de tailles comprises entre 15 et une centaine de nanomètres. La plus petite porosité est difficilement observable sur les clichés et provient probablement d'une porosité intra-agrégats comme décrite dans le cas des deux échantillons précédents. Les hétérogénéités polydisperses observées contribuent également à cette petite porosité. L'origine de la formation de ces zones plus denses n'est pas claire. Cependant, l'échantillon Al-ex-eau est également constitué entièrement de ces zones denses, qui sont attribuées à la formation de petits agrégats en dispersion. On pourrait donc penser que ces domaines denses observés dans l'échantillon Al-ex-tert-butanol proviennent de la formation de plus petits agrégats qui n'ont pas « réagi » au contact du tert-butanol. Cela pourrait justifier la polydispersité de la distribution poreuse mesurée par porosimétrie au mercure sur le solide.

4.4. Bilan du chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons montré que les propriétés de la dispersion gouvernent les propriétés du matériau final. La structuration du solide poreux intervient dès les plus faibles fractions volumiques, en particulier pour le tert-butanol, pendant les premières étapes de préparation du support. Pour comprendre le rôle des alcools, des caractérisations expérimentales de RMN et de la modélisation moléculaire ont été menées. La différence d'affinité entre le solvant et la surface de la boehmite semble être la force motrice de l'agrégation. Un solvant de forte affinité avec la surface (favorisant les liaisons H avec la surface) solvate la boehmite et protège le système de l'agrégation en stabilisant les particules (figure 4. 20 a). Un solvant de faible gêne stérique parvient d'autant plus facilement à s'adsorber en surface. Au contraire, la dispersion de la boehmite dans un solvant de faible affinité avec la surface (faible liaison H avec la surface) ne forme plus de couche de solvation protectrice et entraîne l'agrégation plus ou moins rapide des particules (figure 4. 20 b). Ces résultats sont en accord

avec Rhagavan et al. [116]. Il semble de plus que plus la couche de solvation est faible, plus l'agrégation est rapide et conduit à des structures aérées.

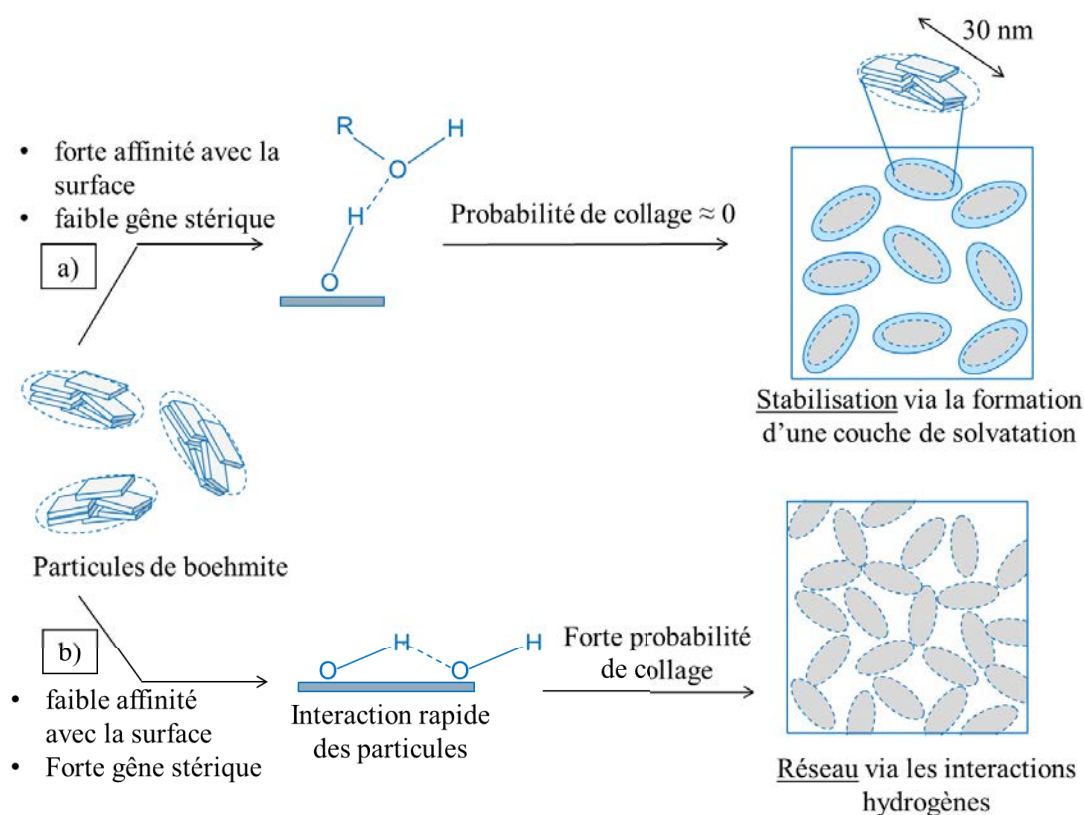


Figure 4. 20 : Représentation schématique de la structuration de la dispersion en fonction de la nature du solvant

Les petits agrégats formés dans l'eau s'empilent donc plus facilement au séchage et la porosité d'environ 10 nm correspond au vide inter-cristallites. Alors que dans le tert-butanol, la structure du réseau aéré formé en dispersion est conservée après le séchage, créant donc une nouvelle porosité inter-agrégats (figure 4. 21).

Pour conclure, d'une manière plus générale, en faisant varier l'encombrement stérique et l'affinité du solvant avec la surface, l'organisation des agrégats est modulée. Le solvant s'adsorbe plus ou moins à la surface *via* les hydroxyles de surface, accélérant ou ralentissant l'agrégation. La structuration des particules est donc contrôlée dès les premières étapes de préparation. En conséquence, le volume et le diamètre poreux peuvent être variés sur une large gamme de porosité.

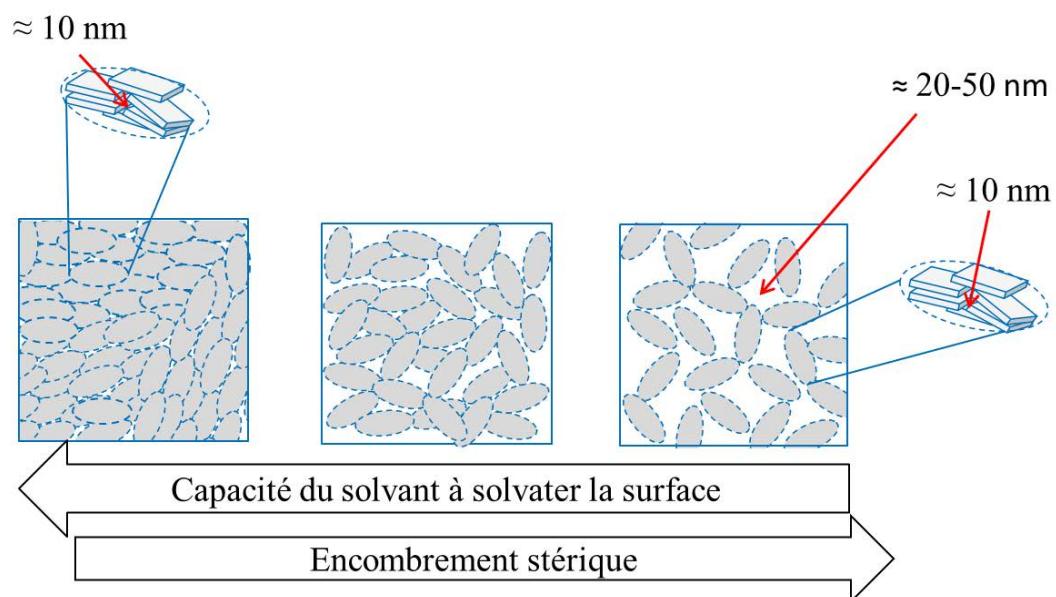


Figure 4. 21 : Représentation schématique de la structure du matériau poreux après traitement thermique en fonction de l'affinité du solvant/surface

Chapitre 5 : Propriétés fonctionnelles

L'utilisation du matériau poreux comme support de catalyseur d'hydrotraitement implique d'une part une résistance mécanique élevée car les catalyseurs peuvent s'entrechoquer lors du chargement. De plus, la mise en œuvre du test à des pressions élevées (150 à 180 bar) peut occasionner la production de fines qui peuvent boucher le lit catalytique et engendrer des surpressions. D'autre part, le catalyseur doit fournir une bonne activité catalytique pour convertir le maximum de molécules de la charge.

L'utilisation d'alcool engendre une porosité plus ou moins ouverte en fonction du solvant choisi ce qui entraîne des propriétés catalytiques et mécaniques très différentes. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons donc sur l'évaluation des propriétés catalytiques et mécaniques testées sur les supports préparés avec nos différents solvants.

5.1. Propriétés catalytiques

Le but de l'hydrotraitement est multiple. Les deux objectifs principaux sont d'une part d'éliminer le soufre des molécules soufrées de la charge (hydrodésulfuration) et d'autre part, extraire les métaux contenus en partie dans les grosses molécules de porphyrine (hydrodémétallation). Un fort volume et diamètre poreux du catalyseur sont nécessaires à la bonne diffusion des asphaltènes dans la porosité. La surface spécifique assure la bonne dispersion de la phase active favorisant l'hydrodésulfuration. Les supports catalytiques de porosités variables et de surface spécifique constante, élaborés grâce à l'utilisation d'alcool, apparaissent donc comme des bons candidats pour les réactions engagées en hydrotraitement comme catalyseur de transition (tableau 1. 1).

5.1.1. Préparation des catalyseurs

5.1.1.1. Supports catalytiques testés

Quatre supports catalytiques ont été imprégnés : les extrudés préparés à partir de Pural SB3 et traités avec de l'eau, de l'éthanol et du tert-butanol, et un support en alumine de référence. Les propriétés texturales obtenues sur chacun des supports sont rassemblées dans le tableau 5. 1. Les distributions poreuses obtenues par porosimétrie au mercure sont présentées sur la figure 5. 1.

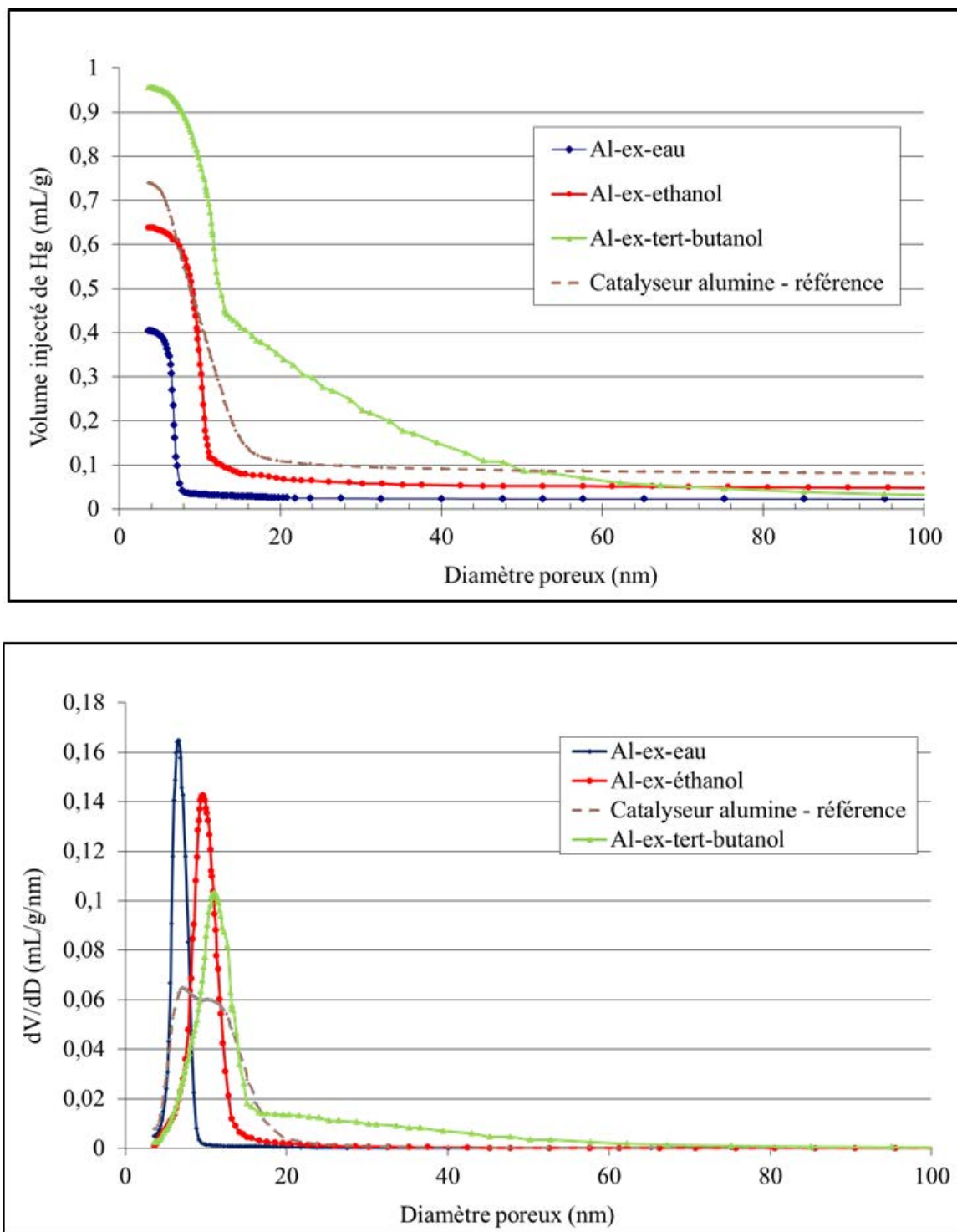


Figure 5. 1 : Répartitions poreuses mesurées par porosimétrie au mercure sur les aluminés issues de la dispersion de boehmite Pural SB3 dans l'eau, de l'éthanol, du tert-butanol puis mises en forme et le support du catalyseur de référence.

Tableau 5. 1 : Propriétés texturales des supports testés en alumines issues de la dispersion de boehmite Pural SB3 dans l'eau, de l'éthanol, du tert-butanol puis mises en forme et le support du catalyseur de référence.

	$S_{BET} (m^2/g)$	$V_{petite\ m\acute{e}so} (ml/g)^*$	$D_{petite\ m\acute{e}so} (nm)^*$	$V_{grande\ m\acute{e}so} (ml/g)^*$	$D_{grande\ m\acute{e}so} (nm)^*$
Support alumine de référence	285	0,65	9,3	X	X
Al-ex-eau	249	0,39	6,7	X	X
Al-ex-éthanol	249	0,51	9,8	0,05	13,2
Al-ex-tert-butanol	248	0,52	11,1	0,51	25,8

* « petite porosité » = porosité issue de la population de pores répartie autour du pic central de la distribution poreuse obtenue par porosimétrie du mercure, « grande porosité » = porosité développée par les pores de diamètre supérieur

5.1.1.2. Imprégnation de la phase active

Les métaux à déposer sur le support sont le nickel, le molybdène et le phosphore. L'oxyde de molybdène, l'hydroxyde de nickel et l'acide phosphorique sont les précurseurs utilisés pour l'imprégnation de la phase active. Après les avoir dissouts sous chauffage à reflux à 90°, les supports sont imprégnés à sec. Chaque catalyseur est préparé afin d'obtenir les formulations suivantes (formulation classique pour les catalyseurs d'hydrotraitement du RSV) :

- 9% poids MoO_3 , 1,88% poids NiO , 2,22% poids P_2O_5 (/poids catalyseur);
- $Ni/Mo = 0,4$ mol/mol, $P/Mo = 0,5$ mol/mol.

Une fois imprégnés, les catalyseurs sont placés 24h sous atmosphère saturée en eau à température ambiante pour permettre une bonne diffusion des précurseurs dans la porosité des supports. Après maturation, les catalyseurs sont séchés en étuve à 120°C pendant 24h.

Le tableau 5. 2 présente les teneurs en MoO_3 , NiO et P_2O_5 déterminées par fluorescence X (FX). Ces teneurs sont relativement proches des valeurs ciblées. On observe un écart de 1,8% poids entre la plus faible et la plus forte teneur en MoO_3 , 0,3% poids pour NiO et 0,6% poids pour P_2O_5 . Les supports aluminiques issus de boehmite traitée avec un solvant, imprégnés de phase active et séchés sont dénommés Al-**cata**-solvant.

Tableau 5. 2 : Teneurs en métaux des catalyseurs déterminées par FX

<i>Support</i>	<i>MoO₃ % poids</i>	<i>NiO % poids</i>	<i>P₂O₅ % poids</i>
Référence	8,7 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,5 ± 0,1
Al-cata-eau	8,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Al-cata-éthanol	10,4 ± 0,4	2,1 ± 0,1	2,7 ± 0,1
Al-cata-tert-butanol	9,0 ± 0,2	2,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1

La microsonde de Castaing permet de visualiser la répartition des métaux sur tout le diamètre du catalyseur. Pour les trois catalyseurs d'étude, cinq extrudés ont été sondés. La moyenne de ces mesures est présentée sur la figure 5. 2. Le coefficient de répartition R peut être calculé pour chaque oxyde et est défini comme la moyenne des concentrations locales brutes rapportée à la moyenne des concentrations pondérées par le volume de l'extrudé. La valeur de R nous permet de conclure quant à l'homogénéité de la répartition des éléments. Si $R = 1$, alors la répartition est homogène sur tout le diamètre de l'extrudé. Si $R < 1$, la répartition de l'oxyde est en cuvette et donc plus concentré sur les bords de l'extrudé. Un $R > 1$ signifie au contraire que l'oxyde est plus présent au cœur qu'en périphérie de l'extrudé. Un profil en dôme est alors observé dans ce cas. Le tableau 5. 3 regroupe les coefficients de répartition calculés pour tous les oxydes sur les trois catalyseurs différents. Les profils de répartition sont relativement homogènes pour le MoO₃ et le NiO dans les catalyseurs Al-cata-eau et Al-cata-éthanol avec un coefficient R très proche de 1. On observe une légère crevasse au milieu de l'échantillon Al-cata-eau probablement due à une craquelure ou une bulle d'air au milieu de l'extrudé. Les échantillons Al-cata-tert-butanol et la référence présentent une répartition des oxydes NiO et MoO₃ en dôme. Sur le tert-butanol, il est cependant difficile d'interpréter ce résultat car le profil de l'alumine est lui-même légèrement en dôme. Au contraire, le P₂O₅ présente un profil en cuvette très marqué sur le catalyseur Al-cata-eau ($R = 0,80$) et la référence ($R = 0,70$). Sa répartition devient de plus en plus homogène sur le catalyseur Al-cata-éthanol ($R = 0,86$) puis sur le catalyseur Al-cata-tert-butanol ($R = 0,97$). L'affinité marquée du P₂O₅ pour l'alumine conduit à une réaction très rapide lors du contact de la solution d'imprégnation avec la surface et provoque un dépôt en couronne à la périphérie externe des grains, plus visible dans le cas de catalyseur de très petite taille de pore. La forte porosité engendrée par l'utilisation du tert-butanol permettrait donc une meilleure diffusion du précurseur de phosphore plus au cœur de l'extrudé.

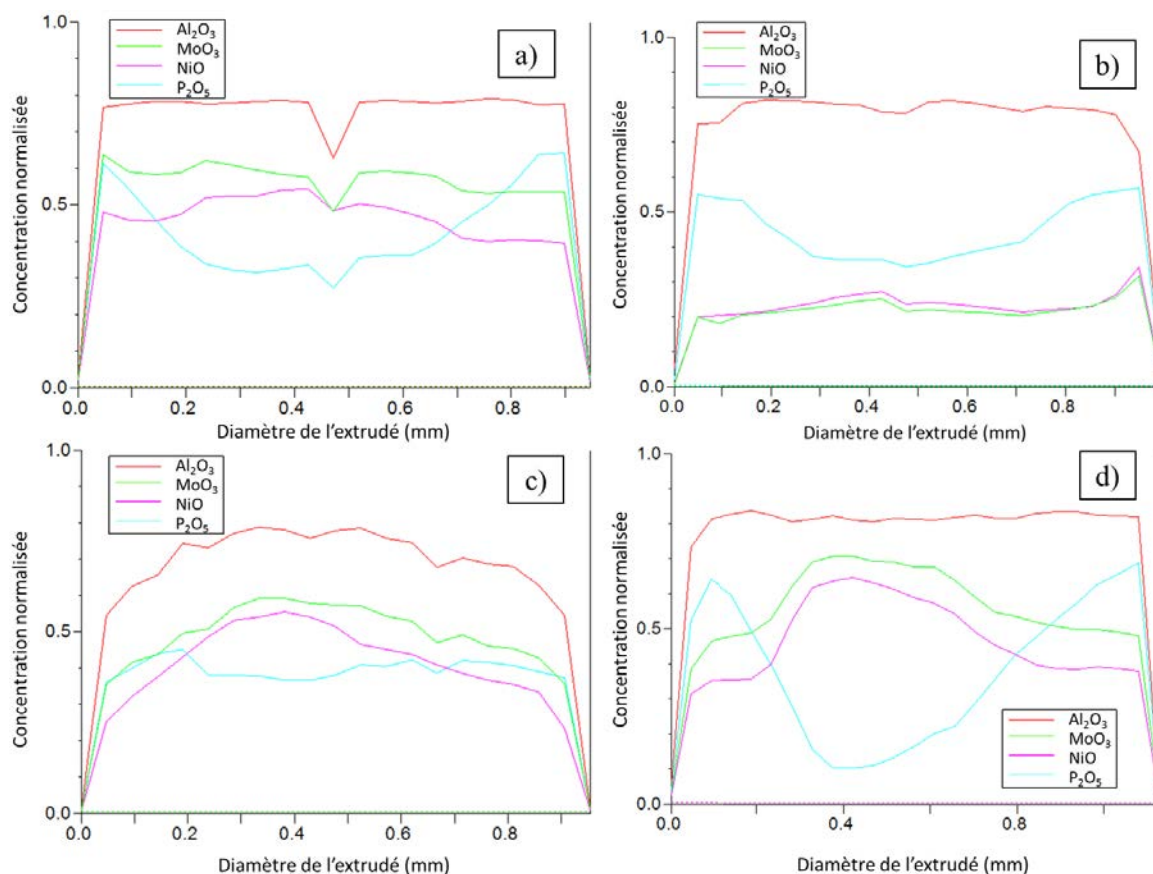


Figure 5. 2 : Profils de répartition des métaux dans le diamètre de l'extrudé pour le catalyseur Al-cata-eau (a), Al-cata-éthanol (b), Al-cata-tert-butanol (c), référence (d)

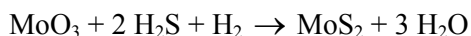
Tableau 5. 3 : Coefficients de répartition R obtenus pour les trois catalyseurs Al-cata-eau, Al-cata-éthanol, Al-cata-tert-butanol, et la référence.

<i>Support</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>MoO₃</i>	<i>NiO</i>	<i>P₂O₅</i>
Référence	1,01	1,15	1,21	0,70
Al-cata-eau	0,99	1,01	1,09	0,80
Al-cata-éthanol	1,01	1,00	1,02	0,86
Al-cata-tert-butanol	1,08	1,12	1,18	0,97

5.1.1.3. Sulfuration

- *But de la sulfuration*

La phase sulfurée est la phase active du catalyseur et est donc à l'origine de l'activité catalytique. L'étape de sulfuration permet de transformer les oxydes en phase active sulfure à l'aide d'un gaz sulfo-réducteur comme l'hydrogène sulfuré H_2S dilué dans de l'hydrogène. L'équation bilan s'écrit :



Le sulfure de molybdène MoS_2 cristallise dans le système hexagonal avec les cations M^{2+} au centre d'un prisme trigonal formé par six atomes de soufre S^{2-} . L'assemblage de ces unités forme une structure lamellaire. Ces feuillets sont hexagonaux et de type « SMoSSMoS » liés entre eux par des liaisons de Van der Waals. Ici, le nickel est ajouté comme promoteur de l'activité catalytique. Effectivement, il a été montré que l'introduction de dopants (Co, Ni, W...) permet la création d'une phase mixte de type Co-Mo-S ou Ni-Mo-S [165]. L'ajout de cobalt (ou nickel) fait diminuer l'énergie de liaison métal-soufre et permet donc d'améliorer significativement l'activité catalytique (jusqu'à dix fois) [166]. Dans le modèle Co-Mo-S (ou Ni-Mo-S, Ni-Mo-P-S) proposé par Topsoe [165], le cobalt (ou nickel) est « en décoration » des feuillets de MoS_2 . L'essentiel de l'activité catalytique est attribué à l'existence de cette phase. Sur la surface du support, se trouvent également les phases sulfurées propres aux promoteurs (Co_9S_8) qui ne participent pas à l'activité catalytique et leur formation est donc à éviter. Le cobalt peut également être incorporé à l'alumine pendant la calcination et former une phase CoAl_2O_4 .

- *Protocole de sulfuration*

Les catalyseurs imprégnés et séchés sont activés par sulfuration pendant 2h sous un mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15% volumique en H_2S , 2 L/h/ g_{cata}). La montée en température est de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 350°C pendant 2h. Pour éliminer l'excès de soufre à la surface, une purge à l'argon puis un tirage sous pression réduite sont effectués à température ambiante. Le catalyseur est conservé sous vide dans une ampoule de verre scellée pour éviter son oxydation avant le test.

Suivant la même nomenclature explicitée au chapitre 2, les catalyseurs sulfurés sont dénommés : Al-**cataS**-solvant.

- *Observations des nanofeuillets*

La figure 5. 3 présente les clichés obtenus par MET sur les catalyseurs sulfurés élaborés à partir des supports préparés dans l'eau, l'éthanol et le tert-butanol. Cette technique nous permet d'observer et de mesurer les feuillets lorsqu'ils sont posés sur la tranche. Un exemple de feuillet est repéré par un

cercle pointillé blanc pour les trois supports concernés. La taille des nanofeuillets a été mesurée sur plus de 200 lamelles. Les distributions statistiques des tailles et empilements de feuillets sont reportés sur la figure 5. 4. Une loi log-normale est utilisée pour analyser statistiquement les données afin de pouvoir plus facilement comparer les catalyseurs. On observe que la taille des nanofeuillets ne varie que très faiblement en fonction du support considéré et atteint une longueur moyenne de 2,3 nm. Les feuillets sont en moyenne empilés par deux, ce qui indique des feuillets bien dispersés. Des calculs DFT (density functional theory) [166] ont montrés que la morphologie des feuillets de MoS₂ était sensible aux conditions de sulfuration, notamment aux pressions partielles P_{H_2S}/P_{H_2} et à la température, à la nature du promoteur et à la quantité de molybdène. Or nos catalyseurs ont tous été sulfurés dans les mêmes conditions. Comme ils présentent des nanofeuillets de même longueur et de même empilement, il en résulte que le support n'a pas d'effet sur la dispersion et la taille des nanofeuillets de MoS₂.

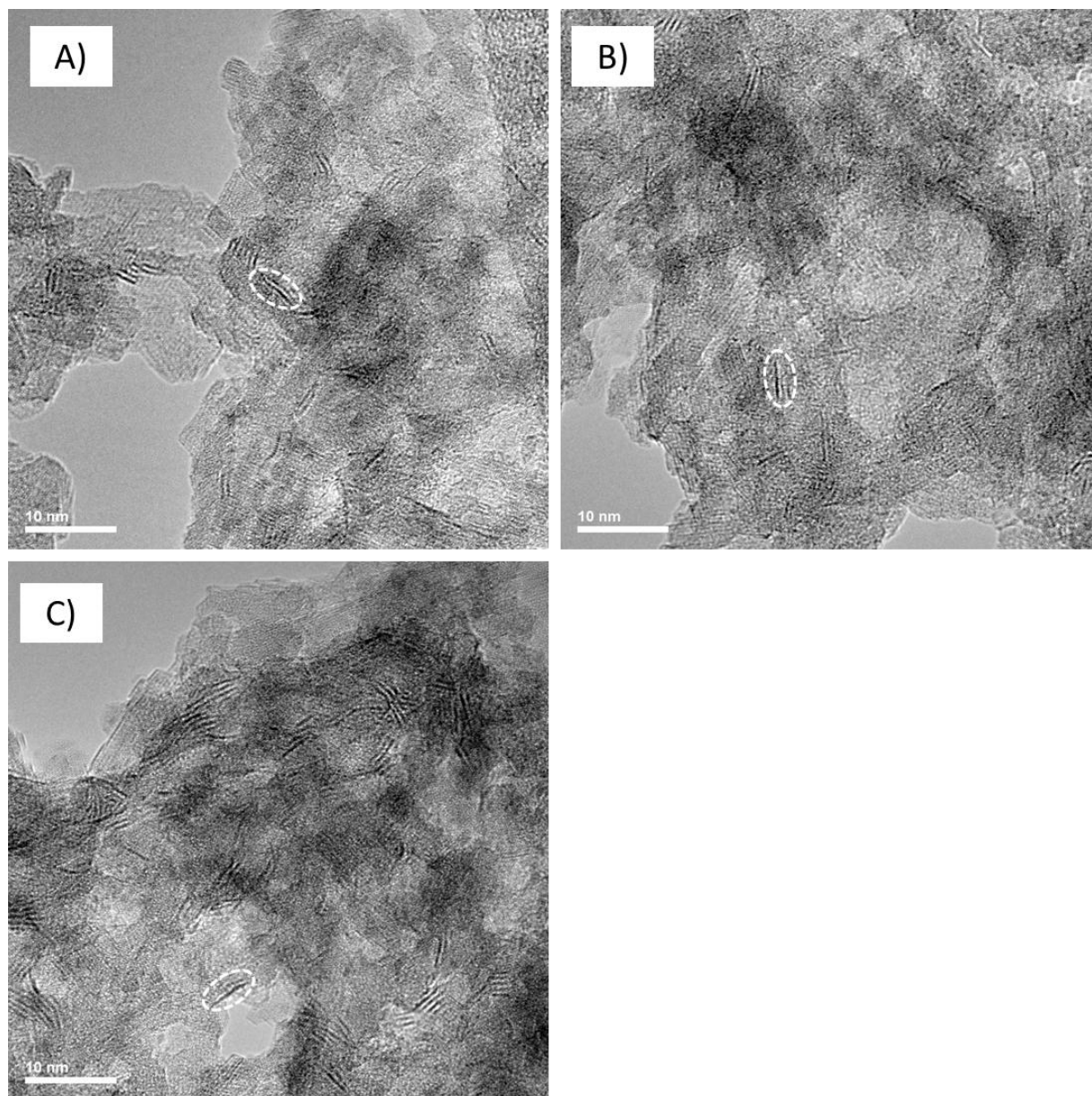


Figure 5. 3 : Clichés de MET présentant les nanofeuillets de MoS₂ (trait noir, ici repéré par un cercle blanc pointillé) formés sur les trois catalyseurs Al-cataS-eau (a), Al-cataS-éthanol (b), Al-cataS-tert-butanol (c)

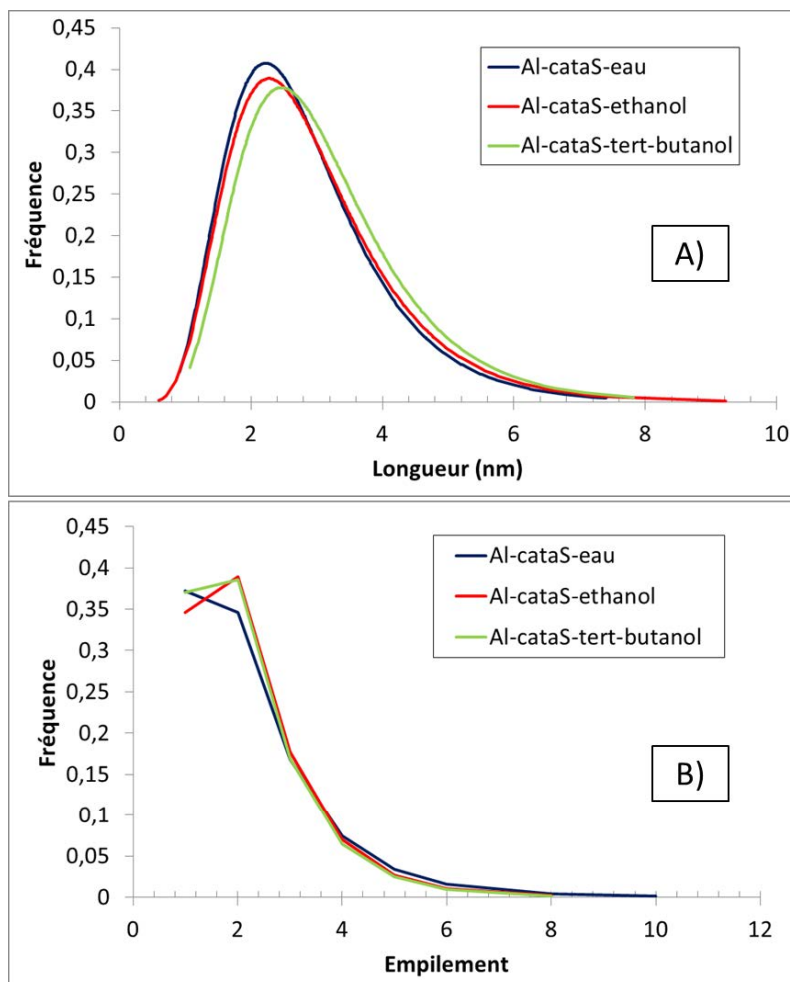


Figure 5. 4 : Distributions statistiques (lois log-normales) des tailles (a) et des empilements (b) des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs les trois catalyseurs Al-cataS-eau (a), Al-cataS-éthanol (b), Al-cataS-tert-butanol (c)

5.1.2. Test d'hydrotraitement des résidus sous vide

5.1.2.1. Réactions en jeu

- *Origine de la rupture de liaison (C-H, C-N, C-S, C-M...)*

Les réactions catalytiques tirent leur origine de la lacune de l'atome de soufre du catalyseur. Pendant la réaction, la phase gazeuse (H₂/H₂S) réagit avec la surface MoS₂ : le sulfure d'hydrogène H₂S peut déposer du soufre sur les atomes de molybdène insaturés alors que l'hydrogène H₂ peut réagir avec les atomes de soufre de surface pour former du sulfure d'hydrogène H₂S et créer une lacune. Déficient en électron, cet atome est alors capable d'accepter des électrons de molécules donneuses comme les composés soufrés, azotés et les hydrocarbures aromatiques. Ces composés,

adsorbés sur le catalyseur, peuvent alors subir des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse. La figure 5. 5 schématise la rupture d'une liaison C-S assistée par un catalyseur au molybdène [167].

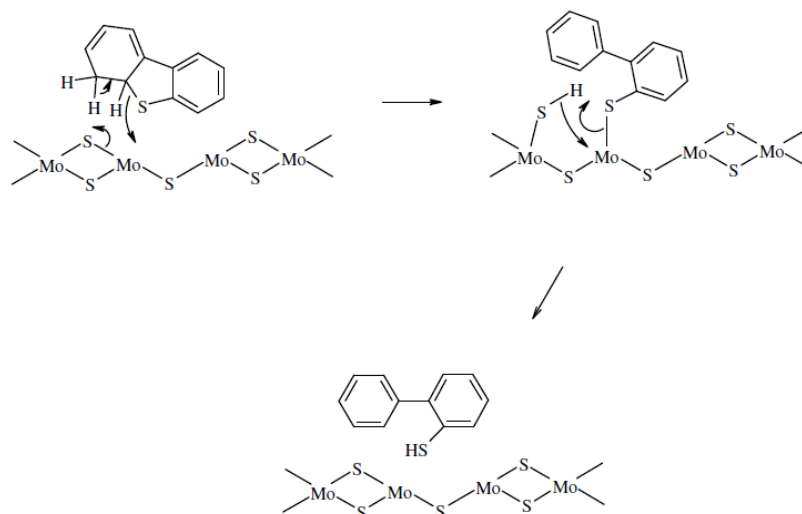


Figure 5. 5 : Rupture de la liaison C-S d'un intermédiaire dihydrogéné du dibenzothiophène (d'après [167])

- *Hydrodésulfuration*

La désulfuration des molécules soufrées peut se produire suivant deux voies :

- Une voie « hydrogénante » (HYD) faisant intervenir des étapes d'hydrogénation de cycles aromatiques suivie d'une rupture des liaisons C-S.
- Une voie de désulfuration directe (DDS) qui produit la rupture directe par hydrogénolyse des liaisons C-S.

Une molécule soufrée se transforme préférentiellement suivant l'une ou l'autre des voies en fonction de la gêne stérique de la molécule, la pression partielle en hydrogène entre autres. Pour illustrer ces mécanismes, la désulfuration du dibenzothiophène est présentée en figure 5. 6 [168].

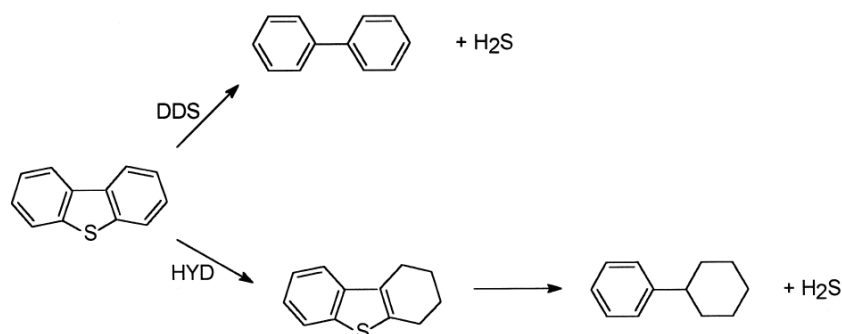


Figure 5. 6 : Mécanisme de réaction de désulfuration du dibenzothiophène (d'après [168])

- *Hydrodémétallation*

Un schéma simplifié du mécanisme de la réaction d'hydrodémétallation des porphyrines est proposé en figure 5. 7 [169]. La grosse molécule de porphyrine renfermant le métal (ici vanadium) est successivement hydrogénée irréversiblement. Les dernières étapes consistent à une ouverture du cycle, une hydrogénation suivie d'une fragmentation et l'élimination du métal qui se dépose sur le catalyseur.

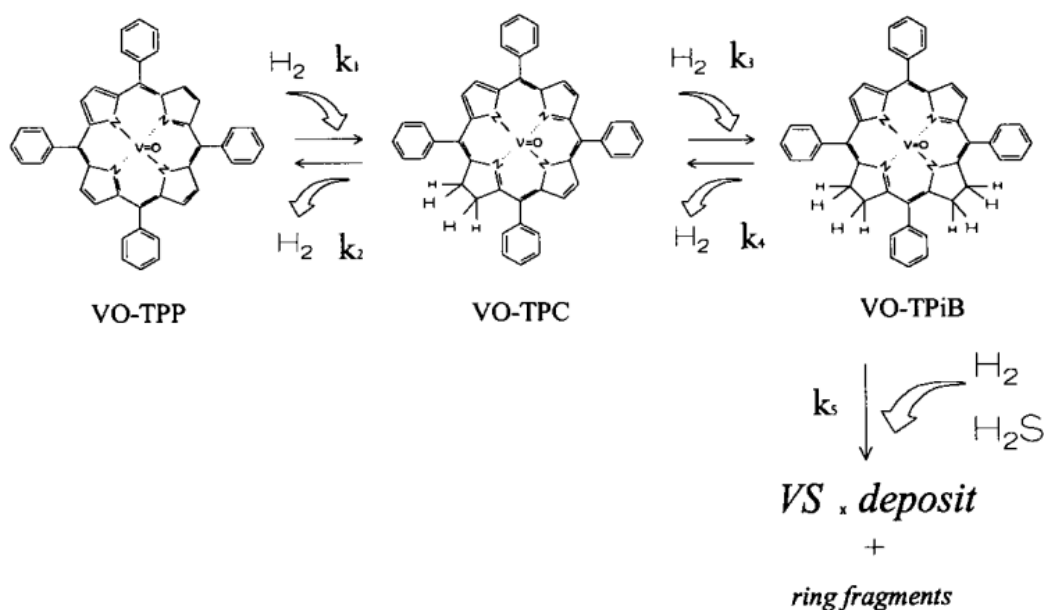


Figure 5. 7 : Mécanisme de réaction du vanadyl-tetraphenylporphyrine (VO-TPP) (d'après [169])

5.1.2.2. Caractéristiques de la charge réelle

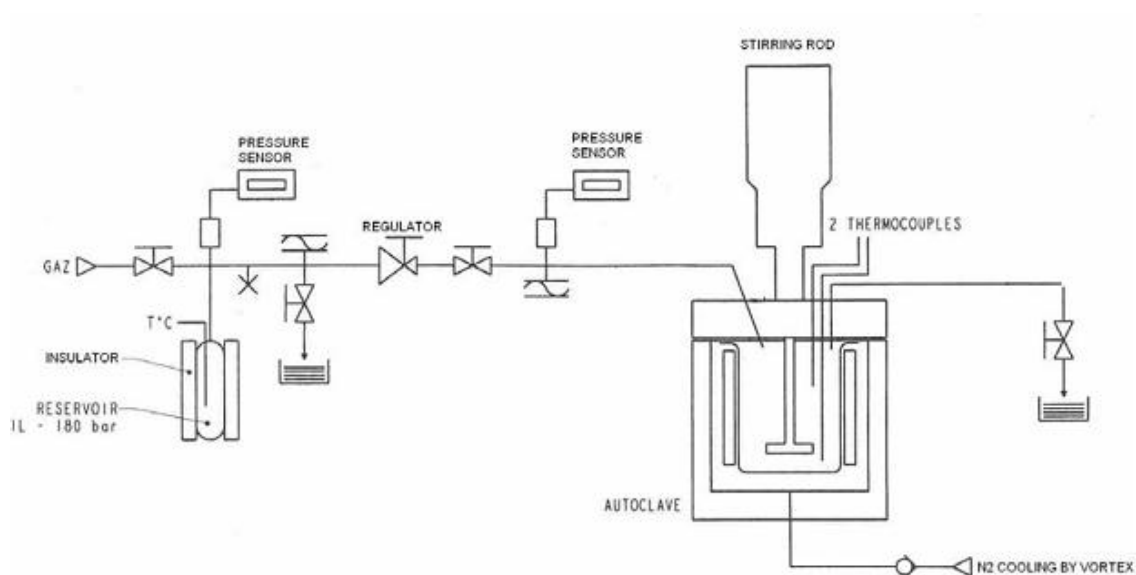
La charge utilisée lors des tests est un résidu atmosphérique Arabian Light dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 5. 4.

Tableau 5. 4 : Caractéristiques de la charge utilisée pour les tests.

Caractéristiques	Masse volumique à 15°C	0,971 g/cm ³
Analyses élémentaires	Ni	11,8 ppm poids
	V	41,5 ppm poids
	S	3,38 % poids
Fractions SARA	Saturés	29 % poids
	Aromatiques	47 % poids
	Résines	20 % poids
	Asphaltènes	4 % poids

5.1.2.3. Déroulement du test

Le test sur charge réelle est réalisé dans un réacteur de type batch. La figure 5. 8 schématise l'unité utilisée pour le test [170]. Elle comporte un réacteur fermé de type autoclave régulé en température de 0,3 L équipé d'un agitateur magnétique. 7g de catalyseur sont transvasés d'une ampoule de verre à un panier annulaire se situant dans le réacteur. Pour ne pas laisser les catalyseurs trop longtemps à l'air et éviter l'oxydation, 66,8 cm³ de charge sont ensuite ajoutés très rapidement pour les recouvrir. Le réacteur est fermé et mis sous flux d'hydrogène.

**Figure 5. 8 : Schéma de principe du réacteur utilisé pour les tests catalytiques sur charge réelle**

La figure 5. 9 présente un schéma des conditions opératoires utilisées lors du test. La température à l'intérieur du réacteur est montée jusqu'à 370°C avec une rampe de 20°C/min. L'augmentation de la température permet la fluidification de la charge. A 200°C, l'agitation est donc lancée à 900 tours/min. La pression d'hydrogène est régulée à 95 bars. La durée du test en réaction à 370°C est fixée à 3h. Après ce temps de réaction, le chauffage est coupé et le réacteur est refroidi à l'aide d'un vortex d'air jusqu'à 150°C, température à laquelle la charge est encore liquide. L'effluent est alors récupéré et prêt à être analysé. Le test a été réalisé qu'une fois par échantillon à cause de la faible quantité de catalyseur disponible.

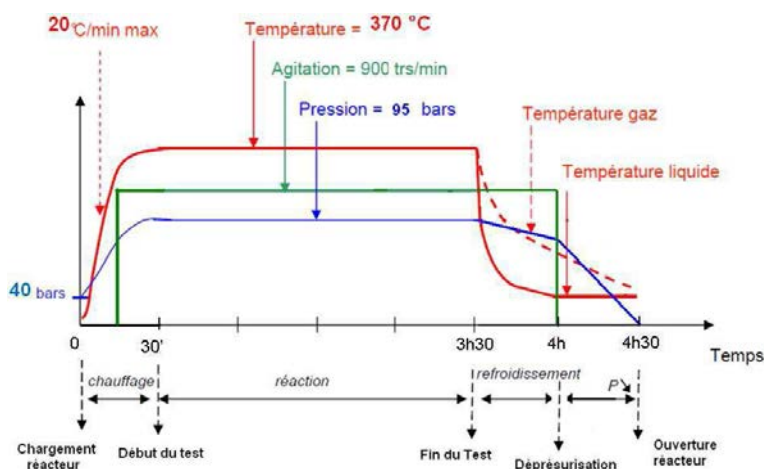


Figure 5. 9 : Représentation schématique du déroulement du test

5.1.2.4. Analyses des effluents

Les effluents sont sous forme liquide et gaz. Après plusieurs heures de réaction, seuls les effluents liquides sont récupérés. On obtient un gaz riche en H₂S, des produits plus légers qui résultent de la conversion des grosses molécules contenant les impuretés, le produit raffiné appauvri en métaux et soufre.

Les effluents liquides et la charge sont analysés par fluorescence X pour doser les éléments soufre et vanadium. Le taux de conversion est calculé suivant l'équation :

$$HDX = \frac{m_c [X]_c - m_p [X]_p}{m_c [X]_c} \times 100 \quad \text{Equation 5. 1}$$

Où m_c et m_p sont les masses de la charge et du produit, $[X]_c$ et $[X]_p$ sont les concentrations massiques de l'élément X dans la charge et dans le produit. Or, la formation de gaz est supposée très faible car la

température est relativement basse. Donc $m_p = m_{\text{gaz}} + m_{\text{liquide}} \approx m_{\text{liquide}}$. Il n'y a pas de gain ni de perte de matière au niveau de l'unité donc $m_c = m_p$. La relation 5.1 se simplifie en :

$$HDX = \frac{[X]_c - [X]_p}{[X]_c} \times 100 \quad \text{Equation 5. 2}$$

5.1.3. Performances catalytiques

Les performances en HDS et HDM sont reportées dans le tableau 5. 5. Le taux de conversion en HDM passe de 44% à 90% du catalyseur Al-cataS-eau au catalyseur Al-cataS-tert-butanol. Le taux de conversion en HDS est globalement constante et est égale à environ 60%.

Tableau 5. 5 : Activités catalytiques obtenues sur le catalyseur de référence et les catalyseurs Al-cataS-eau, Al-cataS-éthanol, Al-cataS-tert-butanol

	<i>Reférence</i>	<i>Al-cataS-eau</i>	<i>Al-cataS-éthanol</i>	<i>Al-cataS-tert-butanol</i>
HDM	68%	44%	63%	90%
HDS	64%	56%	65%	59%

La figure 5. 10 montre l'évolution des taux de conversion d'hydrodémétallation et d'hydrodésulfuration des catalyseurs en fonction du volume poreux total. Le taux de conversion n'est pas représenté en fonction du diamètre poreux comme dans la littérature (figure 1. 5) car une deuxième population de pores apparaît avec les alcools. Ce taux de conversion est donc représenté en fonction du volume poreux total qui dépend de la taille des pores. Ce graphe montre bien que l'HDM est sensible à la porosité contrairement à l'HDS. Lorsque le diamètre et donc le volume des pores augmente la diffusion des réactifs est meilleure et conduit à une meilleure efficacité des catalyseurs en HDM. Le rayon de giration des clusters d'asphaltènes est d'environ 7 nm [5]. Les limitations diffusionnelles dans le catalyseur Al-cataS-eau ($D_p = 6$ nm) sont donc très importantes. Les clusters d'asphaltènes sont très polydisperses donc les catalyseurs présentant une taille de pores légèrement supérieure comme la référence ou le solide Al-cataS-éthanol ($D_p = 9$ nm) sont encore sujets aux limitations diffusionnelles. La porosité entre 20 et 50 nm que développe le catalyseur préparé avec le tert-butanol permet d'améliorer considérablement l'HDM ce qui montre que la réaction est limitée par la diffusion à l'intérieur des grains pour des diamètres inférieurs à 20 nm. Les molécules contenant le soufre ont un petit rayon de giration et les limitations diffusionnelles sont négligeables. Plumail montre cependant que des problèmes de diffusion en HDS peuvent devenir importants pour des diamètres de pores inférieurs à 10 nm [6]. L'HDS est plutôt sensible à la dispersion de la phase active et donc à la surface spécifique. Celle-ci reste constante quel que soit le solvant. De plus nous avons vérifié que la taille et

l'empilement des nanofeuillets étaient identiques. Il est donc cohérent d'obtenir quasiment la même activité en HDS pour nos 3 catalyseurs. L'activité du catalyseur Al-cataS-eau est très légèrement inférieure aux autres et pourrait être due aux légères limitations diffusionnelles évoquées par Plumail au vu de la faible porosité créée. Pour valider cette hypothèse, un catalyseur de plus faible diamètre poreux pourrait être testé. On pourrait également ajouter que ces variations sont dues aux faibles écarts de teneurs en phase active entre les catalyseurs. De plus, la répartition de la phase active observée par microsonde de Castaing sur le catalyseur Al-cataS-eau présente un profil en cuvette pour le P_2O_5 . Le phosphore permet uniquement d'améliorer le taux de promotion du molybdène. Etant présent dans les mêmes teneurs pour chaque catalyseur, il n'y aurait pas de lien entre l'activité catalytique et la répartition de l'oxyde de phosphore.

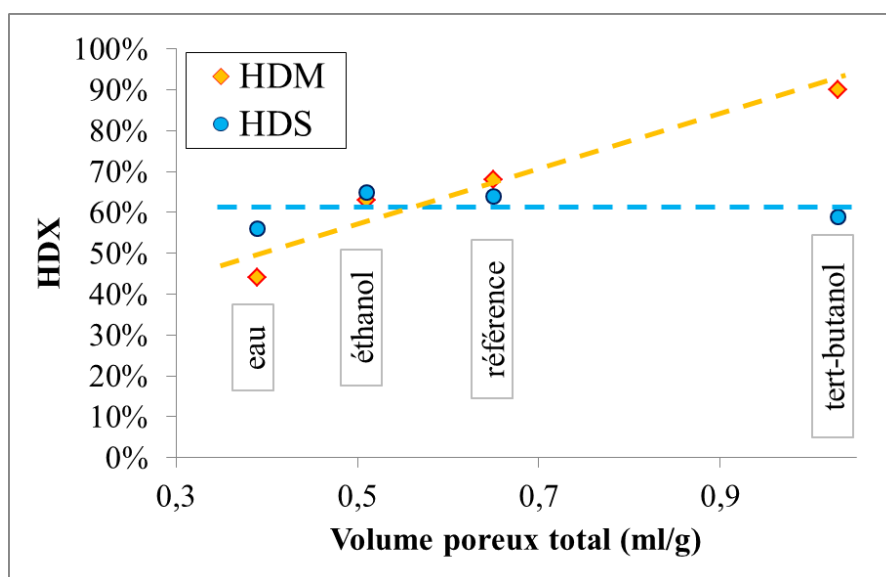


Figure 5. 10 : Evolution de l'activité en fonction de la porosité

Le catalyseur de référence en alumine présente un volume poreux de 0,65 ml/g, un diamètre poreux de 9,3 nm et une surface spécifique de 285 m²/g. Ces propriétés texturales sont très proches de celles du support Al-ex-éthanol et présentent en outre les mêmes performances catalytiques. Par rapport à ce catalyseur classiquement utilisé, l'utilisation de tert-butanol lors de la préparation des supports permet d'augmenter de 20% l'efficacité en hydrodémétallation tout en gardant une très bonne activité en hydrodésulfuration. L'amélioration de l'HDM ne se fait donc pas au détriment de l'HDS comme dans le cas de Plumail (figure 1. 5) [6]. En effet, dans notre cas, la taille des cristallites d'alumine et donc la surface spécifique sont inchangées (figure 4. 16). L'augmentation de la taille des pores est associée à une réorganisation des cristallites. L'activité en HDS reste donc constante, celle en HDM augmente avec l'élévation de la taille ou du volume poreux rendant ainsi les performances en HDM et HDS indépendantes.

5.2. Propriétés mécaniques

L'objectif de la partie suivante est d'évaluer les propriétés mécaniques des supports et de les comparer à des modèles existants empiriques d'une part et micromécanique d'autre part pour comprendre comment la microstructure impacte les propriétés mécaniques des matériaux préparés.

5.2.1. Stratégie de préparation et caractérisations des supports

5.2.1.1. Choix des échantillons

Dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec les supports extrudés d'alumine issus des six boehmites de tailles et formes différentes (majoritairement plaquettaires) présentées dans la partie 2.4.1 traitées avec de l'eau et du tert-butanol, pour deux raisons :

- Elargir la gamme de porosités accessibles. La porosité atteinte sur les extrudés est représentée sur les figure 2. 17 et figure 2. 18.
- Comprendre l'impact de la morphologie des cristallites sur la tenue mécanique.

5.2.1.2. Procédure de caractérisations des supports

Le module d'Young, caractérisant l'élasticité du matériau, est obtenu par le test de micro-indentation (cf Annexe E). La résistance à la rupture est mesurée par le test d'écrasement grain à grain (EGG cf Annexe E). Le test EGG est très sensible aux défauts géométriques produits en général pendant l'extrusion (forme de l'extrudé, craquelure, surface non lisse...). Ces défauts peuvent fausser les résultats car ils fragilisent l'extrudé et accélèrent sa rupture. Pour mesurer les propriétés mécaniques intrinsèques à la microstructure du matériau en s'affranchissant des défauts, les extrudés testés sont triés. Les objets les plus droits visuellement, lisses, de longueur comprise entre 3 et 6 mm sont sélectionnés. Puis dix extrudés par lot issus de la première sélection sont observés en tomographie X à 360° pour détecter les défauts internes des matériaux (figure 5. 11). Environ 5-6 extrudés avec le moins de défauts sont sélectionnés et testés. D'une manière générale, on remarque que les extrudés produits à partir de boehmites traitées au tert-butanol présentent plus de défauts internes comme des craquelures et une importante rugosité de surface (figure 5. 11 d).

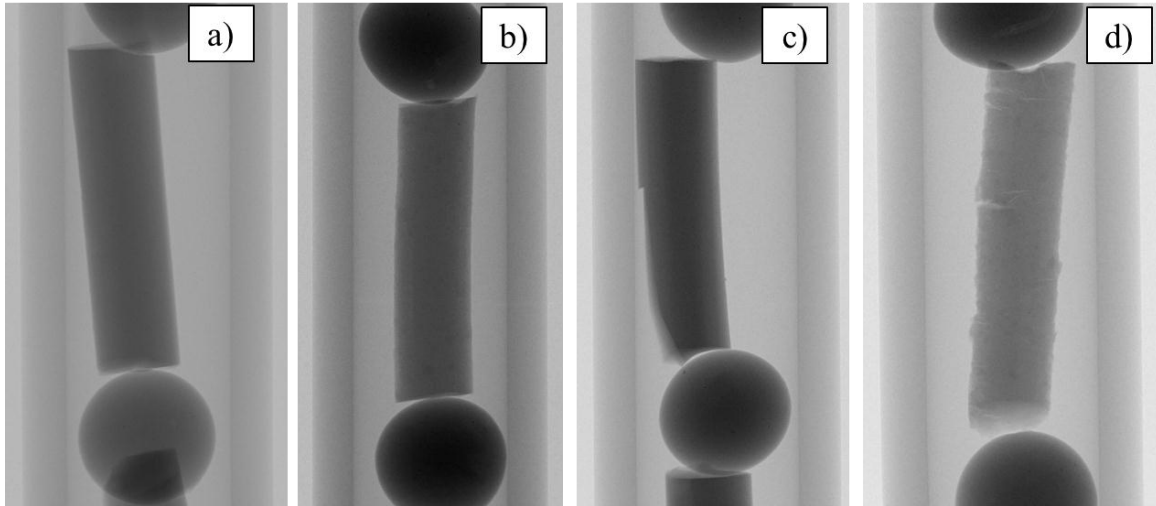


Figure 5. 11 : Clichés de tomographie X d’extrudés d’alumine de Pural SB3 sélectionnés pour les tests, Al-ex-eau (a) et Al-ex-tert-butanol (b), et non retenus pour les tests, Al-ex-eau (c) et Al-ex-tert-butanol (d)

5.2.1.3. Calcul de la fraction volumique poreuse

La fraction volumique poreuse totale utilisée dans les modèles en mécanique est calculée suivant la formule suivante :

$$f_{poro\ tot} = \frac{V_{poro\ tot}}{V_{poro\ tot} + \frac{1}{d_{bulk}}} \quad \text{Equation 5. 3}$$

Où $V_{poro\ tot}$ est le volume poreux total (en ml/g) mesuré par porosimétrie au mercure, $d_{bulk} = 3,07$ g/ml la masse volumique de l’alumine déterminée par pycnométrie à hélium.

Dans le chapitre 2, nous avons distingué deux types de porosité : la petite porosité correspondant à la porosité intra-agrégats et la grande porosité correspondant à la porosité inter-agrégats. La fraction volumique poreuse propre à chaque type de porosité a été calculée pour tous les supports d’alumine envisagés suivant le critère de répartition précédent. La fraction de petite porosité est calculée localement à l’échelle de l’agrégat alors que la fraction de grande porosité est prise à l’échelle de l’agglomérat et est donc calculée par rapport au volume poreux total (pour l’approche micromécanique décrite plus loin). Ainsi on calcule la fraction volumique de petite porosité $f_{petite\ poro}$ et la fraction volumique de grande porosité $f_{grande\ poro}$ suivant les équations suivantes :

$$f_{petite\ pore} = \frac{V_{petite\ pore}}{V_{petite\ pore} + \frac{1}{d_{bulk}}} \quad \text{Equation 5. 4}$$

$$f_{grande\ pore} = \frac{V_{grande\ pore}}{V_{grande\ pore + petite\ pore} + \frac{1}{d_{bulk}}} \quad \text{Equation 5. 5}$$

Avec V volume mesuré (en ml/g) par porosimétrie au mercure correspondant soit à la petite porosité soit à la grande porosité.

5.2.2. Approche empirique

5.2.2.1. Tenue mécanique

La mesure obtenue par le test EGG est par définition la force maximale à la rupture F_f ramenée à la longueur de l'extrudé. La rupture fragile se produit par traction transverse au centre de l'échantillon. Sous l'hypothèse d'un extrudé parfaitement cylindrique, la contrainte de rupture en traction σ_f est calculée par la relation [171] :

$$\sigma_f = \frac{2F_f}{\pi d L} \quad \text{Equation 5. 6}$$

Où d est le diamètre de l'extrudé, L est sa longueur.

Le tableau 5. 6 regroupe les valeurs de module d'Young et de contraintes à la rupture moyens qui ont été obtenus sur les extrudés d'alumine issus de la mise en forme de différentes boehmites dispersées dans l'eau et le tert-butanol, en fonction de la fraction volumique poreuse totale. Comme prévues par les équations 1.3 et 1.4 (partie 1.2.3.2), les propriétés mécaniques se dégradent avec l'augmentation de porosité. Les alumines issues de la dispersion de la boehmite dans le tert-butanol présentant les porosités les plus fortes, voient donc leurs propriétés mécaniques fortement détériorées. L'erreur sur la mesure est reportée sur la figure 5. 12. Alors que la dispersion des résultats sur la contrainte à la rupture est d'environ 25% en moyenne (écart type/valeur moyenne) sur tous les échantillons, elle atteint 120% pour l'échantillon issu de la boehmite THD traitée avec l'eau. Effectivement, malgré toutes les précautions de sélections des extrudés, la rupture en traction de cet échantillon est extrêmement polydisperse. De plus, le nombre d'extrudés utilisés pour le test est restreint de par la méthode de sélection. Il est donc difficile de réaliser une bonne statistique sur la mesure de la contrainte à la rupture. En revanche, la détermination du module d'Young par micro-indentation est moins sujette aux défauts du matériau. La dispersion des résultats est raisonnable et ne dépasse pas 11% en moyenne sur tous les échantillons.

Tableau 5. 6 : Propriétés mécaniques et texturales des extrudés obtenues à partir de différentes boehmites traitées dans l'eau et le tert-butanol.

<i>Boehmite</i>	<i>Solvant</i>	<i>Fraction volumique poreuse (%)</i>			<i>EGG moyen (daN/mm)</i>	<i>Module d'Young moyen (GPa)</i>	<i>Contrainte à la rupture moyenne (MPa)</i>
		<i>petite</i>	<i>grande</i>	<i>totale</i>			
THD	Eau	46,5	0	46,5	1,58	21,90	11,97
SB3		53,9	0	53,9	0,99	13,66	5,32
TH 60		60,9	0	61,4	0,89	5,62	4,43
HP14		61,8	12,7	67,4	0,22	2,19	1,01
Needles		67,4	0	67,7	0,59	2,79	2,68
TH200		62,7	11,4	68,4	0,15	1,14	0,70
SB3	Tert-butanol	60,5	32,7	73,4	0,31	1,51	1,55
THD		63,9	26,7	73,8	0,46	1,84	2,46
TH60		62,3	34,9	76,2	0,21	0,84	0,10
TH200		68,4	25,5	76,4	0,07	0,37	0,34
HP14		64,3	34,2	77,7	0,12	0,67	0,63
Needles		67,4	40,8	81,1	0,18	0,46	0,90

5.2.2.2. Interprétations

Dans une première approche, nous avons cherché à interpréter les résultats de module d'Young et de contrainte à la rupture en fonction de la porosité totale à l'aide de modèles empiriques simples, tels qu'explicités par Wagh [47]. La relation de Griffith [38] permet de relier la contrainte à rupture au module d'Young et à la taille du défaut :

$$\sigma_f = \left(\frac{2\gamma(p)E(p)}{\pi a} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 5. 7}$$

Où γ est l'énergie de surface nécessaire pour créer la nouvelle surface de fissure, E le module d'Young, a la taille du défaut critique.

Arato [172] montre :

$$\gamma = \gamma_0 (1 - P)^m \quad \text{Equation 5. 8}$$

Où γ_0 est l'énergie de surface du matériau dense, m une constante.

En injectant l'équation 5.8 et 1.3 dans la relation 5.7, on obtient :

$$\sigma_f = \sigma_0 (1 - P)^m \quad \text{Equation 5. 9}$$

Les paramètres E_0 , σ_0 et m sont ajustés à l'aide des relations 1.3 et 5.9 à nos valeurs par moindres carrés. On trouve $E_0 = 273,75$ GPa, $\sigma_0 = 145,35$ MPa et $m = 4,01$. La figure 5. 12 présente les résultats de cette identification.

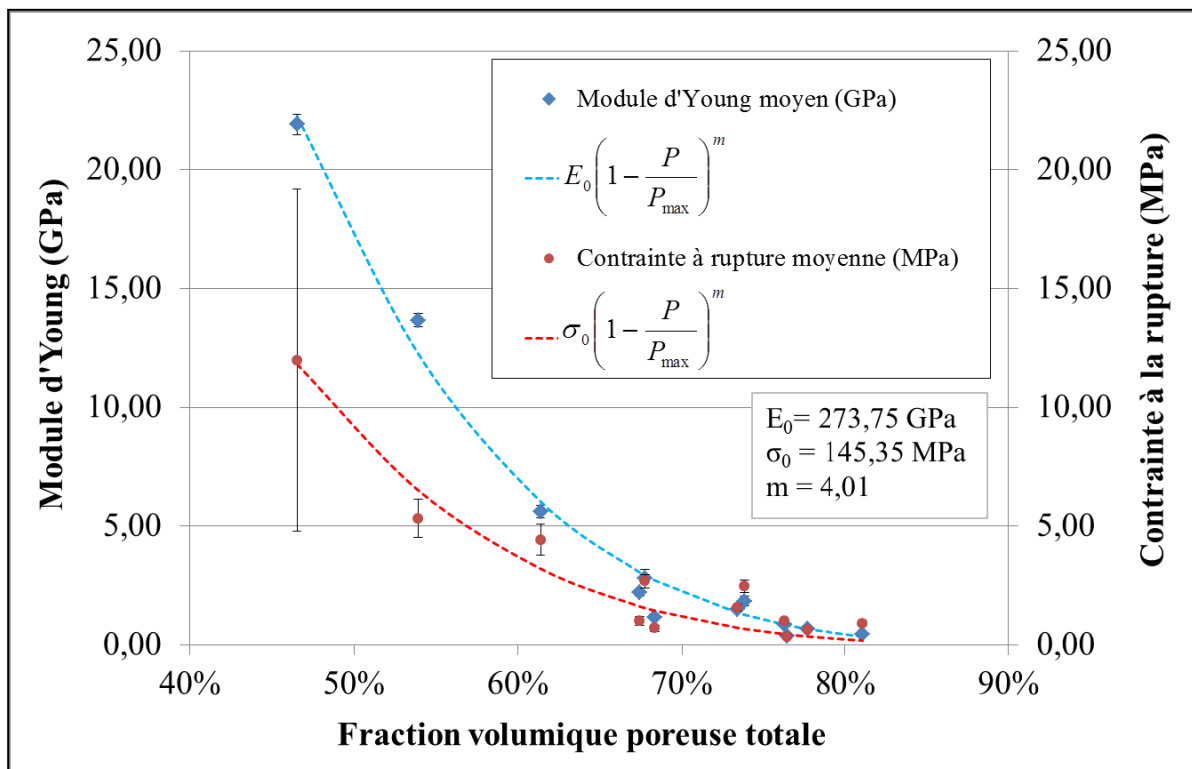


Figure 5. 12 : Modules d'Young et contraintes à la rupture expérimentaux et ajustés pour des extrudés obtenus à partir de différentes boehmites traitées dans l'eau et le tert-butanol ($P_{\max} = 100\%$).

Bien que les tendances de décroissance des caractéristiques mécaniques avec la porosité soit en bon accord avec ces modèles empiriques, ils ne suffisent pas à décrire précisément tous les points. Par exemple, pour une même porosité de 68%, on trouve trois valeurs de modules d'Young différentes en fonction des boehmites considérées (HP14, Needles, TH200 traitées à l'eau). Un modèle plus complexe prenant un compte la microstructure du matériau est nécessaire. L'approche par la micromécanique permet d'estimer les propriétés mécaniques en fonction de la porosité pour différentes microstructures du réseau poreux.

5.2.3. Approche par la micromécanique

5.2.3.1. Principe de l'homogénéisation

Les supports de catalyseur apparaissent à l'échelle millimétrique comme homogène. Mais il existe une échelle à partir de laquelle on ne peut plus considérer le matériau comme homogène. Effectivement, la microscopie plus poussée et les techniques de porosimétrie au mercure nous ont montré qu'à une échelle plus petite ces matériaux présentaient des hétérogénéités : des phases poreuses et des phases solides. Les phases solides sont elle-même hétérogènes suivant l'échelle d'observation. Nous avons précédemment mis en évidence la présence de cristallites, d'agrégats de cristallites et d'agglomérats d'agrégats. Ainsi, le comportement mécanique macroscopique des matériaux hétérogènes est délicat à prédire car il est dépendant des comportements des différentes phases en présence. Les approches classiquement utilisées pour décrire les propriétés mécaniques ne permettent pas, en général, de rendre compte du comportement local des phases. L'approche micromécanique quant à elle, décrit le comportement mécanique d'un matériau hétérogène à partir du comportement (déformation) des phases constitutives. Le comportement mécanique global du matériau n'est pas simplement la moyenne des comportements locaux des phases pondérée par leurs proportions respectives. Leur répartition spatiale, et donc la morphologie de la microstructure et les interactions entre constituants, joue également un rôle primordiale. Grâce à cette approche, l'influence de la microstructure (morphologie, répartition, fraction volumique...) sur les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau hétérogène peut être évaluée et permettre l'optimisation des structures. Par conséquent, la connaissance fine de la microstructure est requise ou à défaut requiert des approximations [51, 173].

Le principe de cette approche consiste à remplacer le matériau hétérogène par un *milieu homogène équivalent* caractérisé par des propriétés mécaniques effectives. Cette démarche est appelée *homogénéisation*. La séparation d'échelle, c'est-à-dire le remplacement du matériau global par un milieu fictif équivalent, n'est valable que sous certaines conditions. On distingue trois tailles caractéristiques propres à chacune des échelles. L'échelle macroscopique du matériau hétérogène est caractérisée par la dimension « L ». A l'échelle microscopique, « d » caractérise la dimension de l'hétérogénéité. A une échelle intermédiaire, on définit un volume élémentaire qui doit être assez grand pour être représentatif de la microstructure, c'est-à-dire qu'il doit contenir assez d'hétérogénéités. Ce volume est appelé *volume élémentaire représentatif (VER)* de taille l. Pour que le VER soit valide, il faut s'assurer que $d \ll l \ll L$ [51]. On définit la variable d'espace à l'échelle macroscopique par \underline{x}^M et à l'échelle microscopique par \underline{x} . La figure 5. 13 présente un schéma de la séparation d'échelle.

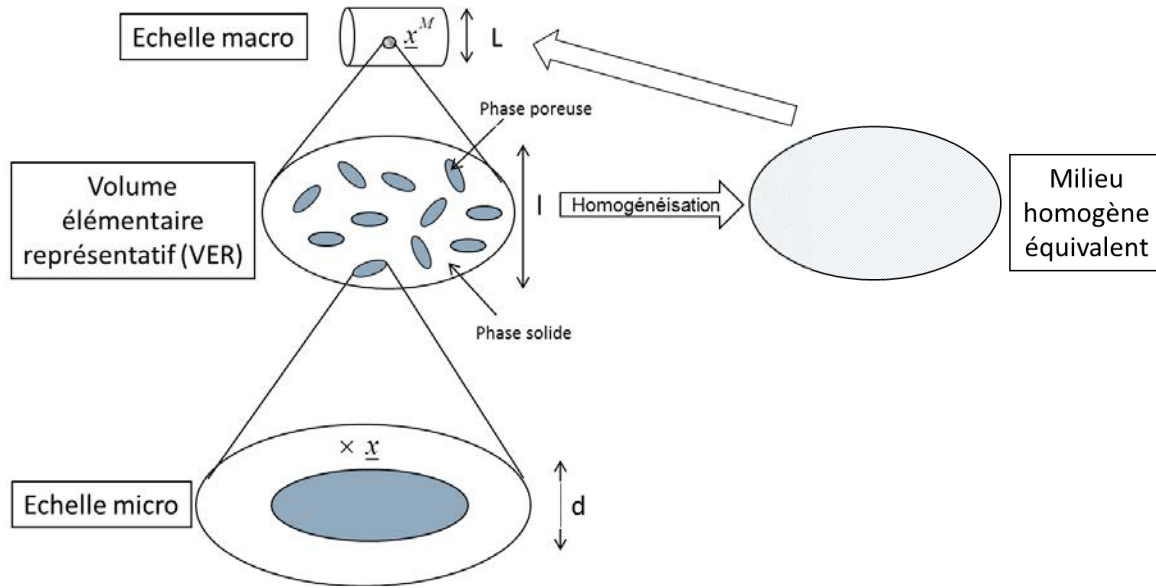


Figure 5. 13 : Représentation schématique de la séparation d'échelle

Le comportement mécanique aux deux échelles peut se décrire par des outils classiquement utilisés en mécanique des milieux continus (tableau 5. 7). Nous nous restreindrons à la description des comportements linéaires (élastiques) des matériaux.

Tableau 5. 7 : Analogie de la contrainte et déformation aux deux échelles

<i>Echelle macroscopique</i>	<i>Echelle microscopique</i>
Contrainte moyenne homogène $\Sigma(\underline{x}^M)$	Contrainte locale $\sigma(\underline{x})$
$\Sigma(\underline{x}^M) = \frac{1}{V} \int_V \sigma(\underline{x}) dV ; \sigma(\underline{x}) = A(\underline{x}) \Sigma(\underline{x}^M)$	
Déformation moyenne homogène $E(\underline{x}^M)$	Déformation locale $\varepsilon(\underline{x})$
$E(\underline{x}^M) = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(\underline{x}) dV ; \varepsilon(\underline{x}) = A(\underline{x}) E(\underline{x}^M)$	
Loi de Hooke homogène $\Sigma(\underline{x}^M) = C^{\text{hom}} : E(\underline{x}^M)$	Loi de Hooke locale $\sigma(\underline{x}) = C(\underline{x}) : \varepsilon(\underline{x})$

C^{hom} représente le tenseur de rigidité effectif :

$$C^{\text{hom}} = \sum_{i=1}^N f_i C_i : \langle A(\underline{x}) \rangle_i \quad \text{Equation 5. 10}$$

Avec N le nombre de phases constitutives, f_i la fraction volumique de la phase i , C_i le tenseur de rigidité de la phase i , et $A(\underline{x})$ le tenseur de localisation des déformations dans le VER.

Notre matériau étant constitué d'une phase solide de tenseur de rigidité C_s et d'une phase poreuse de tenseur de rigidité $C_{\text{vide}}=0$, l'expression précédente se simplifie en :

$$C^{\text{hom}} = (1 - \varphi) C_s : \langle A(\underline{x}) \rangle_s \quad \text{Equation 5. 11}$$

Où φ représente la porosité.

Le tenseur de localisation $\langle A \rangle_s$ permet la relation entre la déformation à l'échelle locale et la déformation moyenne macroscopique homogène appliquée sur le VER en chaque position \underline{x} . Sa valeur est dictée par la microstructure. Il est inutile de connaître $A(\underline{x})$ en chaque point car seule sa moyenne est importante. Trouver $\langle A \rangle_s$ nécessite de résoudre un problème auxiliaire basé sur les travaux d'Eshelby [174]. Dans cette approche, la localisation d'une inclusion de forme ellipsoïdale dans un volume donné est connue et s'exprime en fonction des propriétés de l'inclusion et du milieu. Ainsi,

$$A_i = f(C_s, C_0, r_i) \quad \text{Equation 5. 12}$$

Avec A_i le tenseur de localisation de l'inclusion de tenseur de rigidité C_s de rapport d'aspect r_i plongée dans un milieu de tenseur de rigidité C_0 .

Or la déformation du milieu est homogène sur toute l'inclusion, donc $A_i = \langle A_i \rangle$. L'inclusion est plongée dans un milieu de tenseur de rigidité C_0 . Dans le cas de microstructures polycristallines poreuses, il est classique d'utiliser $C_0 = C^{\text{hom}}$ (schéma auto-cohérent). Dans ce schéma C^{hom} est déterminé par itération. Plus de détails sont apportés à la référence [51] et dans la thèse de J.Sanahuja [52].

5.2.3.2. Hypothèses

Hypothèse 1 : Imbrication des porosités

Nous avons mis en évidence la formation d'une porosité à deux échelles : la petite et la grande porosité (partie 2.4). Pour être en accord avec ces observations, nous considérerons un modèle

micromécanique avec deux porosités imbriquées, en prenant en compte la fraction volumique poreuse de chacune de ces porosités. Cette approche prévoit donc la détermination des ratios de la phase solide et de la phase poreuse aux deux échelles. Par manque d'information sur la microstructure, des hypothèses sont nécessaires (figure 5. 14) :

- Echelle « petite porosité » : grain allongé ($r_{\text{petite},s}$) avec une orientation isotrope, pore sphérique ($r_{\text{petite},p}=1$) (s pour la phase solide et p pour la phase poreuse)
- Echelle « grande porosité » : grain sphérique ($r_{\text{grande},s}=1$) avec une orientation isotrope, pore sphérique ($r_{\text{grande},p}=1$)

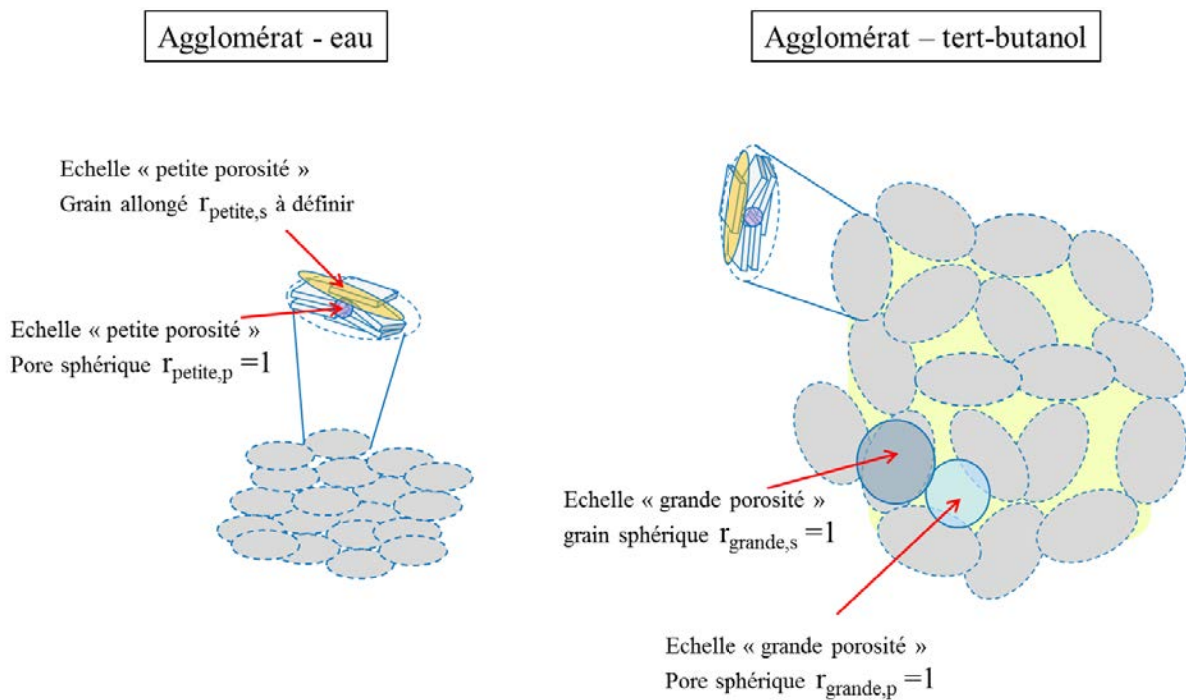


Figure 5. 14 : Représentation schématique des hypothèses aux échelles de la grande et petite porosités

Hypothèse 2 : Isotropie de la phase solide et choix du coefficient du Poisson

Le tenseur de rigidité de la phase solide C_s est supposé isotrope (empilement moyen) et est donc fonction du module d'Young E_s et du coefficient de Poisson ν_s de la phase solide. Sanahuja [52] rappelle que le module d'Young effectif converge aux fortes porosités vers une valeur indépendante du coefficient de Poisson de la phase solide. De même, le coefficient de Poisson effectif tend vers 0,2 aux fortes porosités indépendamment du tenseur de rigidité de la phase solide. Nous prendrons donc $\nu_s = 0,2$.

Hypothèse 3 : Utilisation d'un rapport d'aspect r_s unique

Les morphologies des différents cristaux de boehmites sont connues (tableau 2. 8). Cependant, suivant notre modèle, les rapports de formes de ces cristallites ne sont pas assez élevés pour générer les porosités observées. L'objet élémentaire produisant la petite porosité doit présenter une morphologie plus anisotrope, proche du disque ou d'une aiguille. Cet objet peut correspondre à un assemblage de plusieurs cristallites par les faces latérales. Dans cette première approche, on choisira donc un rapport d'aspect r_s unique quelle que soit la morphologie de la boehmite.

5.2.3.3. Approche micromécanique avec imbrication d'échelles

Les modules d'Young effectifs ont été simulés en prenant en compte les hypothèses précédentes grâce au code calcul GETUP développé à IFPEN par J-F. Barthelemy sur la base de ses travaux antérieurs [175]. Par ajustement sur les valeurs de modules d'Young expérimentales, on trouve un module d'Young de la phase solide $E_s = 170$ GPa et un rapport d'aspect $r_{\text{petite},s} = 10$ (figure 5. 15).

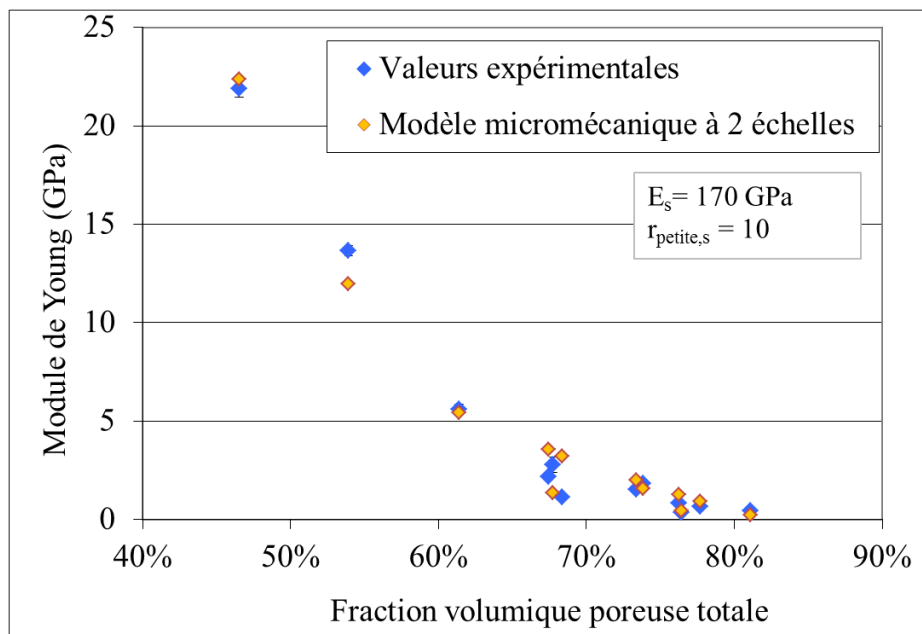


Figure 5. 15 : Modules d'Young expérimentaux et modélisés par une approche micromécanique à deux échelles imbriquées.

Un rapport d'anisotropie de 10, correspondant à des objets élémentaires très allongés, est nécessaire pour obtenir une rigidité non nulle aux taux de porosités imposés. Ce ratio est bien loin des rapports de taille de cristallite ($11,54 \text{ nm} / 3,18 \text{ nm} = 3,63$ (tableau 2. 8) pour la Pural SB3). Nous avons défini la taille de la brique de base à 30 nm (DLS). L'épaisseur d'une plaquette de Pural SB3 est d'environ 3 nm. En considérant le rapport d'aspect de 10 trouvé par ajustement, il faudrait

envisager plusieurs cristallites « collées », et admettre qu'elles ne s'empilent pas sur l'épaisseur, pour arriver à un ratio d'anisotropie de 10 (figure 5. 16).

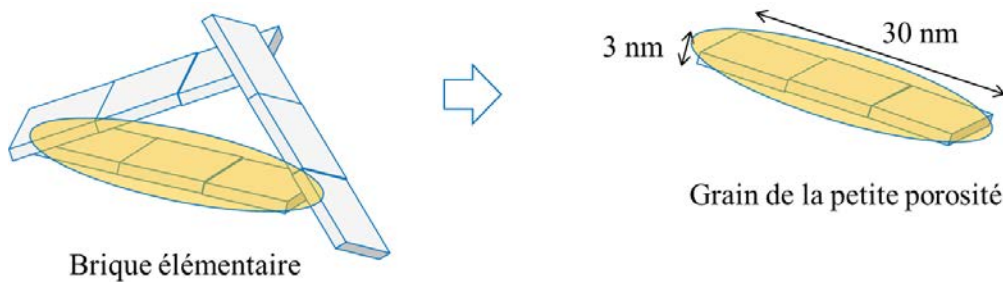


Figure 5. 16 : Schématisation des entités élémentaires constituant la petite porosité pour la Pural SB3

A partir du module d'Young obtenu pour la phase solide et du coefficient de Poisson imposé, on peut déduire un module de compressibilité : $K_s = 94$ MPa. Les rares valeurs expérimentales décrites dans la littérature donnent $K_{s\text{-exp}} = 162 \pm 14$ MPa [176]. Cette valeur est légèrement supérieure à celle trouvée dans notre étude. Cette différence pourrait provenir d'une part de l'alumine utilisée dans [176] qui est une alumine γ présentant une faible proportion de phase δ ($<20\%$). D'autre part, il n'est pas clairement indiqué à quelle entité (cristallite, assemblage de cristallites ?) correspond le module de compressibilité trouvé. Cependant, compte-tenu de l'incertitude sur le coefficient de Poisson imposé, le module de compressibilité trouvé dans notre étude semble cohérent avec celui de la littérature.

5.2.4. Discussion

L'approche micromécanique permet de décrire plus finement l'évolution du module élastique en fonction des différentes porosités et de la microstructure que le modèle empirique précédemment utilisé. Cependant, elle présente quelques limites et certaines hypothèses utilisées sont probablement trop fortes pour décrire convenablement la réalité. Nous avons considéré une imbrication de deux échelles de porosités, et l'hypothèse de la séparation d'échelle entre ces porosités est ici très forte. Effectivement, nous avons considéré qu'il n'y avait aucune interaction entre les deux échelles de porosités. Cependant, les deux distributions en tailles de pores ne sont probablement pas assez différentes pour décorrélérer l'impact des deux porosités. Par ailleurs, nous n'avons pas considéré de propriétés d'interface entre les inclusions, or ces interfaces jouent probablement un rôle important dans les propriétés élastiques. Nous avons considéré des grains d'orientation isotrope. Or nous avons montré que les particules dispersées dans l'eau s'orientaient facilement sous cisaillement (chapitre 3). Les grains sont donc, dans une certaine mesure, orientés anisotropiquement lors de l'extrusion, ce qui peut engendrer des propriétés mécaniques différentes à prendre en compte dans le modèle. Enfin, à défaut d'informations sur la microstructure, nous avons fait l'hypothèse de pores sphériques aux deux échelles. La forme des isothermes des aluminés traités avec les alcools de la figure 2. 13 nous

renseignent qualitativement sur la forme des pores. La désorption d'azote sur l'alumine obtenue avec l'eau est brusque due à l'évaporation brutale de l'azote adsorbé dans des mésopores de type bouteille d'encre (pores possédant des restrictions à leurs extrémités). Les branches de l'isotherme de l'alumine préparée avec le tert-butanol sont plus parallèles, la désorption est plus progressive, témoignant du changement de morphologie des pores. La microstructure fractale formée avec le tert-butanol engendre probablement la formation de pores plus branchés ce qui assure la vidange des pores plus rapidement à la désorption. Ainsi, il est peut-être trop restrictif de considérer la même forme de géométrie de pores quel que soit le solvant.

Il est difficile de conclure sur l'influence de la morphologie des cristallites sur la résistance mécanique car nous avons vu qu'il fallait considérer un assemblage de cristallites plutôt qu'une cristallite seule. Néanmoins, la morphologie joue indirectement sur la tenue mécanique *via* la petite porosité initiale.

Le modèle micromécanique utilisé lors de cette étude est un travail préliminaire dans la description de ces alumines de hautes porosités. Ce type d'approche a souvent été employé pour la description des matériaux poreux comme l'argile [177], les ciments ou le béton [52, 178] mais rarement pour des systèmes de microstructure aussi complexes que les alumines mésoporeuses. Le modèle utilisé ici est une première approche très simple. L'amélioration de ce modèle doit passer par la prise en compte de l'anisotropie des grains, de la forme des pores non sphériques, et de la nature des contacts interparticulaires. Pour cela, une caractérisation plus fine de la microstructure est nécessaire.

Les modules d'Young des supports utilisés classiquement à IFPEN en hydrotraitement sont de 6,7 GPa (support monomodal, 66,5% porosité totale, $D_p = 8,4$ nm) et 2,8 GPa (support bimodal, 72,5% porosité totale, $D_p = 6,4$ nm-675 nm) [179]. Ces valeurs sont supérieures aux modules trouvés sur nos supports à porosité équivalente. Comme l'explique Kwon et al. [44] (partie 1.3.2.3), la baisse des propriétés mécaniques des supports préparés avec des alcools pourrait être attribuée à une diminution de la solubilité de la boehmite dans les alcools. En conséquence, les espèces aluminiques ne sont plus ou peu dissoutes. Le renforcement de la structure qui était assuré par la précipitation de ces sels aluminiques aux contacts interparticulaires lors du séchage n'a donc pas lieu, ce qui fragilise la matrice poreuse obtenue avec les alcools. Le frittage local par l'application d'un champ électrique pulsé (Pulse Electric Current Sintering PECS) est une technique utilisée pour renforcer sélectivement ces contacts par effet Joule. La formation de parois inter-pores renforcées permet l'amélioration des propriétés mécaniques sans diminution trop conséquente de la porosité [180, 181]. Malheureusement, cette technique ne peut être appliquée qu'extrudé après extrudé et est donc longue et peu adaptée aux supports catalytiques.

5.3. Bilan du chapitre 5

Les supports de porosités contrôlées ont été imprégnés d'une phase active pour évaluer leur performance en hydrotraitement de charges réelles. L'activité en hydrodémétallation (HDM) est considérablement améliorée ($\approx 20\%$ par rapport à la référence) grâce à la porosité créée avec le tert-butanol. La surface spécifique constante entre les supports préparés permet de garder une haute performance en hydrodésulfuration (HDS) ($\approx 60\%$). L'activité en HDS n'est plus affectée car la surface spécifique est inchangée. La haute surface spécifique conservée permettrait également de déposer de plus fortes teneurs en métaux afin d'exploiter tout le potentiel du catalyseur, dans la limite de stabilité du catalyseur. Cette étude a été réalisée sur une boehmite industrielle (Pural SB3) pour valider le concept de préparation. Ces performances sont donc intrinsèques. Mais l'utilisation d'une boehmite de plus haute surface spécifique peut également être envisagée pour augmenter davantage les activités. Actuellement, le procédé d'hydrotraitement du RSV est réalisé en trois étapes avec des catalyseurs (HDM, HDS/HDM, HDS en série [13]) caractérisés par leurs propriétés texturales. La préparation de catalyseur à propriétés texturales variables permettant d'assurer les deux principales réactions de l'hydrotraitement comme ici, pourrait permettre de minimiser le nombre de catalyseurs successifs et ainsi de simplifier le procédé.

Le revers de cette forte porosité est la faible résistance mécanique des supports. Les modules d'Young et la résistance à la rupture ont été évalués. Dans une première approche, des modèles empiriques ont été utilisés pour rendre compte de l'évolution des propriétés mécaniques avec la porosité. Ces modèles peuvent cependant être améliorés pour expliquer de manière plus précise les légères différences observées entre les matériaux. Un modèle plus complexe a été employé et implique une approche par la micromécanique. Dans ce modèle, la microstructure du réseau poreux est prise en compte. Moyennant certaines hypothèses, l'évolution des propriétés élastiques a été plus finement décrite et nécessite un rapport d'anisotropie des agrégats de 10. Cependant, les hypothèses sur la géométrie des particules et leur organisation ont probablement été simplifiées et loin de la réalité. Face à la complexité et à la polydispersité de la matrice poreuse des extrudés d'alumine, la caractérisation encore plus poussée de leur microstructure est indispensable pour alimenter le modèle micromécanique. A terme, une meilleure connaissance de la structure poreuse permettrait de prédire les propriétés mécaniques, et en particulier les limites à rupture. Par approche inverse, il serait alors possible d'identifier une microstructure cible répondant aux critères morphologiques et mécaniques.



Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de préparer des supports catalytiques en alumine gamma de porosité contrôlée à l'aide de solvants organiques. La rationalisation de leur élaboration passe par la compréhension des mécanismes d'interaction entre particules et avec les solvants. Leur utilisation en tant que catalyseur pour l'hydrotraitement nous a poussés à évaluer leur performance catalytique et mécanique.

L'utilisation d'alcool pour l'exaltation de la porosité des oxydes est une technique connue depuis les années 70. Depuis, plusieurs travaux emploient cette méthode pour faire varier la porosité mais les résultats de ces études en termes de texture convergent rarement. De plus, aucune ne montre clairement l'origine de ce phénomène et l'avantage qu'elle apporte d'un point de vue fonctionnelle. Souvent attribué à la tension de surface lors du séchage ou à l'inhibition de la polycondensation entre particules, le rôle du solvant n'a jamais été clairement identifié et rationalisé. Il nous est donc apparu essentiel de centrer une partie de notre étude sur la compréhension des mécanismes intervenant dans ce système.

Les recherches bibliographiques entreprises nous ont incités à entreprendre une démarche pluridisciplinaire. L'originalité de l'approche réside dans la stratégie de mener de front la mise en place de l'élaboration des supports catalytiques poreux et leur utilisation ainsi que la compréhension des mécanismes d'interaction, de la mise en suspension de la boehmite à sa calcination.

Notre étude s'est divisée en quatre grands axes :

- Trouver les leviers qui permettent *in fine* d'influer sur les interactions pour contrôler la taille, la forme, l'organisation des agrégats et donc contrôler la porosité ;
- Caractériser l'organisation des particules en dispersion dans des milieux non-aqueux et comprendre la force motrice de cette structuration ;
- D'établir le degré de corrélation entre la structuration des particules en suspension et la microstructure du solide poreux ;
- Evaluer les propriétés d'usage des matériaux poreux comme support catalytique.

Dans un premier temps, pour pouvoir étudier les propriétés de la dispersion et du solide poreux, nous avons mis en place un protocole adapté de la préparation classique, faisant intervenir un procédé d'extraction de solide par centrifugation et redispersion à fort taux de cisaillement. Nous avons ensuite exploré plusieurs solvants et boehmites. Les paramètres du solvant qui influencent le système ont été mis en avant et nous ont conduits vers le choix de solvants protiques polaires, de faibles tensions de surface, de forts encombrements stériques et de faibles constantes diélectriques,

comme le tert-butanol. D'autre part, le mélange de solvants miscibles nous a permis de contrôler le volume et le diamètre poreux linéairement avec le ratio entre chacun des solvants, sur une large gamme de porosité pour une boehmite donnée. Dans ce cas, la surface spécifique est maintenue constante quel que soit le solvant utilisé. Plusieurs boehmites de morphologies de cristallites et de textures initiales variées ont été utilisées et permettent également de contrôler la porosité. Pour toutes les boehmites, l'apparition d'une grande porosité de large distribution est mise en évidence avec l'utilisation du tert-butanol. C'est la nature du solvant qui influence cette grande porosité, alors que la nature de la boehmite semble impacter la petite porosité de distribution plus étroite. Cette première étude permet ainsi de contrôler la porosité des alumines par la choix des solvants et de la boehmite et nous conduit à restreindre notre éventail de systèmes de manière ciblée. L'eau, l'éthanol et le tert-butanol ont constitué nos trois solvants d'étude pour la suite des travaux. La Pural SB3 est utilisée comme boehmite de référence.

En parallèle, nous avons tenté de mieux comprendre l'interaction entre particules dans ces solvants qui pourrait impacter la texture. Les particules en dispersion ont été caractérisées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par la rhéologie. La structuration des particules dans ces différents solvants a été déterminée. Les agrégats formés dans l'eau sont petits (≈ 30 nm) et interagissent répulsivement. Dans les alcools, une organisation fractale est mise en évidence. La dimension fractale reflète une cinétique d'agrégation. Ainsi, dans le tert-butanol, les particules forment un réseau très aéré sous l'influence d'une cinétique d'agrégation très rapide. Dans l'éthanol, la cinétique d'agrégation est plus modérée ; les particules explorent plus de configurations conduisant à la formation d'un agrégat légèrement plus dense. La complémentarité des techniques de rhéologie et de SAXS couplées sur synchrotron ont permis de relier cette structuration des agrégats à leur orientation sous cisaillement. L'aération des agrégats s'accompagne de leur isotropisation. En d'autres termes, plus les particules s'agrègent rapidement, plus elles forment un réseau aéré tridimensionnel, anarchique et isotrope. Cette structuration en dispersion est attribuée à l'origine de la grande porosité créée avec des solvants comme le tert-butanol. Nous avons ainsi montré qu'il y a une filiation entre la microstructure de la dispersion et celle du matériau poreux.

Nous nous sommes alors attachés à comprendre les mécanismes qui intervenaient à l'interface solide/liquide par modélisation moléculaire et par RMN bas champs. L'importance des liaisons hydrogène a été soulevée. Les solvants ayant une forte affinité avec la surface de la boehmite solvate les particules et les empêchent de s'agréger. Un solvant de moins forte affinité avec la surface favorise l'agrégation de deux particules car la couche de solvation protectrice est moins épaisse. En plus de la capacité à former des liaisons hydrogène avec la surface, l'encombrement stérique de la molécule de solvant intervient dans la formation de la couche de solvation et influe donc sur son épaisseur. La

cinétique d'agrégation pourrait être liée à l'épaisseur de la couche de solvation formée. Ainsi, la modulation de l'affinité du solvant avec la surface et son encombrement stérique permet le contrôle de la porosité et de la microstructure du matériau final *via* l'agrégation des particules, fixée par l'épaisseur de la couche de solvation formée.

Enfin, les propriétés d'usage de ces supports ont été évaluées. Les catalyseurs issus de ces supports ont été testés en hydrotraitement des charges lourdes. Une nette amélioration en hydrodémétallation a été observée avec l'utilisation des supports les plus poreux. La grande porosité créée avec des solvants comme le tert-butanol favorise la diffusion des plus grosses molécules telles que les asphaltènes. La petite porosité assure une grande surface spécifique et garantit une bonne hydrodésulfuration. L'amélioration de l'HDM est concomitante au maintien de l'HDS. L'indépendance des performances est prometteuse en vue d'une simplification du procédé d'hydrotraitement, qui met actuellement en jeu trois étapes de traitement en série.

Les propriétés mécaniques ont également été mesurées. A porosité égale, elles sont inférieures à celles typiquement trouvées sur des catalyseurs d'hydrotraitement. Nous avons attribué ses faiblesses mécaniques à une diminution de la solubilité de la boehmite dans les alcools. La précipitation des espèces aluminiques dissoutes qui assurait classiquement la cohésion aux contacts interparticulaires est plus faible, voire absente avec les alcools. La modélisation des propriétés mécaniques a été réalisée notamment par une approche micromécanique. Cette approche a pour but de décrire les propriétés mécaniques d'un objet hétérogène en remplaçant ce matériau hétérogène par un milieu homogène équivalent. Le maximum d'informations sur la microstructure doit être apporté au modèle. A défaut, plusieurs hypothèses ont dû être faites. Pour approcher au plus près nos résultats expérimentaux, un modèle considérant une imbrication d'échelle et un rapport d'anisotropie des agrégats de 10 a été pris en compte. Cependant, la méconnaissance et la complexité de la microstructure des extrudés en alumine rend difficile, à l'heure actuelle, la prédiction des propriétés mécaniques à partir de la microstructure.

Ce travail a permis de valider le concept d'utilisation d'alcool pour l'élaboration de support catalytique poreux en alumine et d'en comprendre en partie les mécanismes. Néanmoins, pour asseoir plus fermement certaines notions et pour optimiser davantage leurs propriétés, on peut suggérer plusieurs perspectives à cette étude.

Dans ce travail, les forces électrostatiques ont été considérées comme faibles à cause des lavages successifs, à défaut d'avoir pu mesurer les charges en surface des particules. Les forces répulsives peuvent influencer considérablement la stabilité d'un système colloïdal. Il pourrait donc être intéressant d'évaluer le potentiel zêta des particules dans différentes conditions de dispersion. La modélisation moléculaire a été réalisée au point de charge nulle. L'information sur la charge de

surface pourrait aider à la modélisation des interactions sur des surfaces chargées, et pourrait mieux rendre compte de la compétition entre les différentes forces en présence. Dans cette modélisation, seulement la face majoritaire (010) de la boehmite a été considérée. La transposition de ce travail aux autres faces de la boehmite est envisagée.

Nous avons souligné la nature fragile des supports faits avec des alcools. Pour améliorer ses propriétés, le renfort des contacts interparticulaires est nécessaire. Le frittage local par l'application d'un champ électrique pulsé (Pulse Electric Current Sintering PECS) est une technique connue pour augmenter les contacts. Bien que très longue, cette technique peut être envisagée sur une petite quantité d'extrudés pour confirmer l'origine des faiblesses mécaniques. De plus, pour corroborer cette hypothèse, la détermination des espèces en solution et de la force ionique peut être considérée pour quantifier et vérifier que la dissolution des sels est plus faible avec les alcools. On peut également envisager l'ajout de quelques pourcents de liants, comme le phosphate d'aluminium (AlPO) [182, 183], lors de la mise en forme pour créer plus de cohésion.

La connaissance de la porosité (volume des pores, distribution) et de la surface spécifique ne suffit pas à définir complètement un réseau poreux. La détermination de l'organisation et la topologie du réseau poreux, *i.e.* l'imbrication des réseaux de pores, la connectivité, la tortuosité par exemple est essentielle pour appréhender les phénomènes de transport dans le solide catalytique et la microstructure impactant les propriétés mécaniques. Le réseau poreux d'alumine est en général complexe et il est souvent difficile de les évaluer. Cependant, des modèles comme celui de Seaton permettent l'évaluation des paramètres de connectivité et de tortuosité en utilisant la théorie de la percolation pour déterminer la connectivité *via* la physisorption d'azote [184-187]. La variation très importante des isothermes d'azote entre nos solides nous encourage à penser que la vidange des pores lors de la désorption d'azote est facilitée avec les alcools. La structure fractale et aérée des matériaux préparés ici suggère une éventuelle amélioration des propriétés de transport. Une étude préliminaire encourageante a été engagée en utilisant ce modèle et doit être poursuivie. Cependant, le modèle de Seaton ne fait pas l'unanimité dans la communauté scientifique car la métastabilité thermodynamique est négligée et il doit être accompagné de mesures expérimentales, par exemple sur banc de perçage. L'amélioration de la connaissance tridimensionnelle du réseau passe par la caractérisation par tomographie X ou électronique pouvant permettre la reconstruction de la matrice poreuse.

Cette étude confirme que les propriétés du matériau poreux sont la signature des propriétés établies en dispersion et constitue un travail préliminaire dans la prédiction des fonctionnalités du matériau en alumine à partir des caractéristiques de la dispersion.



Annexes

Annexe A : Caractérisations texturales des supports

- *Physisorption d'azote*

Les mesures d'isothermes d'adsorption et désorption d'azote permettent l'accès au volume poreux, à la distribution poreuse et à la surface spécifique de solides microporeux et mésoporeux (diamètre de pores inférieur à 50 nm) sous forme de poudre ou d'extrudé. Le principe de cette méthode repose sur le phénomène d'adsorption physique des molécules d'azote en phase gazeuse sur la surface par des forces d'interactions faibles de type Van der Waals. La quantité d'azote adsorbée à l'équilibre sur le solide, à la température d'ébullition de l'azote (77,4K), est mesurée en fonction de la pression P croissante jusqu'à la pression de vapeur saturante P_0 et constitue l'isotherme d'adsorption. La quantité d'azote est également mesurée en fonction de la décroissance de pression (désorption). Le phénomène d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption est très souvent rencontré et est relié à la condensation capillaire dans les mésopores lors de leur remplissage à une pression inférieure à la pression de saturation du fluide. L'allure des isothermes et des boucles d'hystérèse sont caractéristiques de la structure poreuse du solide et des dimensions des pores.

Le **volume poreux total** (V_T) est déterminé directement à partir de l'isotherme, en convertissant la valeur du volume d'azote gazeux adsorbé (V_a) à la saturation ($P \sim P_0$) à T et P standards (STP) en volume de liquide (V_L) par l'équation suivante :

$$V_T = V_L = \frac{\text{masse d'adsorbat}}{\text{masse volumique du liquide}} = \frac{V_a \rho_{gaz}}{\rho_L} \text{ avec } \rho_{gaz} = \frac{M}{V_M} \quad \text{Equation A- 1}$$

Pour l'azote : $M = 28,0314 \text{ g/mol}$, $\rho_L = 0,8081 \text{ g/cm}^3$ et $V_M = 22414 \text{ cm}^3$, ce qui conduit à :

$$V_T \text{ (cm}^3 \text{ / g)} = 1,5468 \cdot 10^{-3} \times V_a \text{ (cm}^3 \text{ / g STP)}$$

Le volume microporeux ou le volume mésoporeux peuvent se calculer de la même manière en choisissant convenablement V_a sur l'isotherme.

L'exploitation du phénomène de condensation capillaire pour des pressions relatives comprises entre 0,4 et 1 est utilisée pour la détermination des **répartitions de pores** des solides (méthode BJH développée par Barrett, Joyner et Halenda). Cette méthode se base sur l'équation de W.T. Kelvin qui relie la dimension d'un pore à la pression P régnant au-dessus du liquide condensé dans ce pore. L'application de la loi de Kelvin sur la branche de désorption et l'hypothèse de l'existence de pores cylindriques et ouverts aux deux extrémités permet de remonter à la distribution du volume poreux en fonction du rayon de pores.

La **surface spécifique** est déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Cette méthode repose sur le principe d'une adsorption physique multimoléculaire localisée sur des sites de même énergie. L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, la première couche étant recouverte par une seconde qui sert ensuite de sites d'adsorption pour la troisième (etc...) avec un nombre n de couches qui tend vers l'infini à la saturation. L'ensemble des hypothèses émises dans cette théorie a permis d'aboutir à une équation permettant de décrire la majorité des phénomènes d'adsorption expérimentaux dans le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 et de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète pour en déduire la surface spécifique d'un solide.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil ASAP 2420 (Micromeritics). L'échantillon est préalablement soumis à un prétraitement dans la cellule de mesure, comprenant une étape de chauffage à 350°C (montée à 5°C/min) pendant 3h pour les alumines et 120°C/2h pour les boehmites, et dégazage sous vide primaire pendant 1 nuit de manière à enlever tous gaz adsorbés. Le protocole des mesures suit la norme ASTM D 3663-03.

- *Porosimétrie au mercure*

La limite de mesure de la porosité par physisorption à l'azote intervient lorsque le phénomène de condensation capillaire ne se produit plus (pore > 50 nm). Pour décrire le volume et diamètre poreux d'un solide dans le domaine de la macroporosité et mésoporosité, la porosimétrie au mercure est privilégiée. Le principe de la porosimétrie au mercure est basé sur le comportement non mouillant du mercure vis à vis de l'ensemble des solides et sur l'utilisation de l'équation de Washburn, dérivée de celle de Young-Laplace. Un liquide qui ne mouille pas un solide (angle de contact supérieur à 90°) ne peut pénétrer dans un pore spontanément. Une force de pression est nécessaire pour le faire entrer, d'autant plus grande que les pores à atteindre sont petits (à l'inverse de l'azote). Une relation directe peut ainsi être établie entre le rayon d'un pore cylindrique et la pression appliquée P (équation de Washburn) :

$$r = \frac{2 \gamma |\cos \theta|}{P} \quad \text{Equation A- 2}$$

γ est la tension superficielle du liquide, θ est l'angle de contact entre la surface solide et le liquide non mouillant, r est le rayon du pore.

L'appareil utilisé est de type AUTOPORE IV (Micromeritics). L'échantillon de masse connue est préalablement soumis à un traitement thermique à 250°C pendant 2h en étuve. Le protocole de mesures suit la norme ASTM D 4284-03.

Annexe B : Décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X

La structure cristalline des poudres est caractérisée par Diffraction des Rayons X. Cette analyse permet d'identifier les phases cristallines et d'évaluer la taille des cristallites. La relation de Scherrer (équation 2.1) permet une estimation de la taille des cristallites à partir de la largeur des raies. Pour la boehmite, la dimension mesurée dans la direction perpendiculaire aux plans (020) représente l'épaisseur des cristallites. Comme nous avons vu dans la partie 2.1.1, les réflexions (200) (axe a) et (002) (axe c), correspondant aux autres dimensions de la cristallite, se superposent aux réflexions des raies (051) et (231) et ne peuvent donc pas être calculées directement. Une méthode de détermination de la morphologie des cristallites par décomposition des diagrammes DRX a été mise en place par Koerin [188].

Les diffractogrammes de boehmite sont décomposés sur la base de fonctions de Pseudo-Voigt dans le domaine $2\theta \in [10^\circ, 70^\circ]$. Dans ce domaine, le diffractogramme de la boehmite présente quinze raies. La décomposition s'effectue donc à l'aide de quinze fonctions de Pseudo-Voigt centrées initialement sur la position tabulée dans les tables de cristallographies. Une liberté de $\Delta(2\theta) = 0,5^\circ$ est laissée pour la position de la raie à droite et à gauche, sauf pour la première raie, où une liberté plus grande de $\Delta(2\theta) = 1^\circ$ est permise car l'intensité de cette raie et sa position peuvent être modifiées en fonction du taux d'hydratation de la boehmite et de la proportion d'hydrogène dans la maille.

Le diffractogramme ainsi décomposé, les largeurs à mi-hauteur des raies correspondant aux directions (020) ($2\theta \approx 14,48^\circ$), (200) ($2\theta \approx 49,21^\circ$) et (002) ($2\theta \approx 64,98^\circ$) ont été calculées. Grâce à la formule de Scherrer, les dimensions de la cristallite a, b et c correspondant respectivement aux dimensions suivant les directions (200), (020) et (002) sont estimées. La surface spécifique est calculée et est proche de la surface BET obtenue par la physisorption d'azote, validant la méthode.

Le diffractomètre type Bragg-Brentano utilisé est de marque PANalytical X'Pert PRO MPD muni d'un tube à rayons X au cuivre, d'un porte échantillon fixe et d'un détecteur ponctuel mobile.

Annexe C : Caractérisations par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

- *Principe*

Une expérience de diffusion des rayons X consiste à envoyer un rayonnement lumineux de rayons X sur l'échantillon et de mesurer la répartition spatiale de la diffusion produite. La direction incidente du rayonnement est définie par le vecteur d'onde \vec{K}_0 avec $|\vec{K}_0| = 2\pi\lambda^{-1}$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement. La direction du rayonnement diffusé est repérée par le vecteur \vec{K} (Figure C- 1).

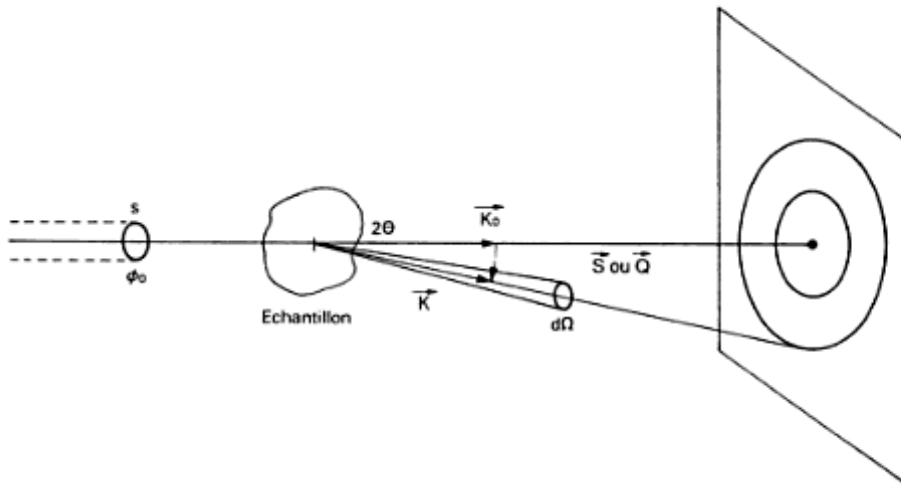


Figure C- 1 : Principe d'une expérience de diffusion [143]

Au contact de l'échantillon, le faisceau est dévié (diffusé) ; l'angle entre le vecteur \vec{K}_0 et \vec{K} est désigné par 2θ . Le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{K} - \vec{K}_0$ est défini et son module est égal à :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{4\pi\theta}{\lambda} \text{ pour les petits angles} \quad \text{Equation C- 1}$$

L'expérience de diffusion consiste à mesurer la répartition spatiale de l'intensité diffusée en fonction de \vec{q} . L'origine de cette intensité diffusée est liée à la présence d'hétérogénéités au sein de l'échantillon. L'origine de cette intensité diffusée est liée à la présence d'hétérogénéités au sein de l'échantillon. Si les hétérogénéités ne présentent pas d'orientations particulières relativement à \vec{q} , la figure d'interférence, captée par un détecteur bi-dimensionnel positionné à une distance D de

l'échantillon, présente une symétrie circulaire. Un regroupement azimutal permet alors de réduire la figure d'interférence à une courbe représentant l'intensité diffusée en fonction de q . Les intensités présentées ici sont parfois exprimées dans une échelle dite "absolue". Elles représentent le flux de photons $\Delta N(q)$ collectés dans un pixel de détecteur rapporté au flux transmis, à l'angle solide de collection $\Delta\Omega$ et au volume de l'échantillon. Si le flux transmis et le volume de l'échantillon sont exprimés en fonction de paramètres mesurables tels que la transmission T , le trajet optique e et le flux incident N_0 , une expression simple relie ces paramètres à la section différentielle de diffusion par unité de volume $d\Sigma/d\Omega(q)$:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{\Delta N(q)}{eT} \frac{1}{N_0 \Delta\Omega} \quad \text{Equation C- 2}$$

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé $I(q)$ pour désigner la section différentielle de diffusion par unité de volume et l'exprimerons en cm^{-1} . L'inverse q^{-1} du vecteur d'onde définit l'échelle de la sonde de mesure. On voit ainsi que l'exploration des fluctuations à grande (petite) échelle nécessite des mesures aux petits (grands) angles.

- *Terme de contraste*

Les rayons X sont les ondes électromagnétiques qui interagissent avec les électrons. Cette interaction est quantifiable par la longueur de diffusion d'un électron ρ_e . On peut définir la longueur de diffusion atomique b_i , $b_i = Z_i l_e$, où Z_i désigne le numéro atomique et l_e la longueur d'onde de diffusion d'un électron ($0,281 \times 10^{-12}$ cm). Comme précisé ci-dessus, l'intensité diffusée provient de fluctuations que les expériences mesurent à des échelles q^{-1} plus importantes que les échelles atomiques. Nous utiliserons donc un formalisme qui moyenne les longueurs de diffusion atomique en définissant la *densité de longueur de diffusion* ρ comme suit :

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n n_i b_i \quad \text{Equation C- 3}$$

où V représente le volume sur lequel les longueurs de diffusion de chaque atome sont moyennées, n_i le nombre d'atomes de type i contenus dans ce volume. Pour un cristal, la maille est souvent choisie comme volume représentatif alors que pour un liquide le volume moléculaire est pertinent. Ce calcul de densité de longueur de diffusion amène à considérer des régions de ρ uniformes. La différence de densité de longueur de diffusion entre une région (par exemple des particules) et une autre (par exemple le solvant) définit le contraste $\Delta\rho$. On peut montrer que l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du terme de contraste.

- *Expressions générales de $I(q)$*

L'équation qui décrit l'intensité diffusée par un système de particules polydisperses et anisotropes dans un solvant peut être écrit :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = I(q) = \phi \Delta\rho^2 F(q) S(q) \quad \text{Equation C- 4}$$

Où ϕ représente la fraction volumique, $\Delta\rho$ le terme de contraste, $F(q)$ le facteur de forme qui est fonction de la forme, la taille et la polydispersité des particules et $S(q)$ le facteur de structure qui décrit les interactions entre les particules dont l'effet se fait sentir en milieu concentré par définition.

- *Conditions expérimentales*

Les mesures de SAXS (en statique) ont été réalisées sur l'équipement développé à IFPEN. Nous avons utilisé une distance maximale échantillon-détecteur de 2,2 m et minimale de 50 cm permettant d'explorer un domaine de q compris entre 5×10^{-2} et 4 nm^{-1} . Les images ont été calibrées en q et les intensités ont été corrigées de la transmission et des diffusions parasites par les méthodes habituelles [189].

Quelques échantillons ont fait l'objet de mesures complémentaires par USAXS. L'instrument [147] utilisé est de type *Bonse-Hart*. Il permet d'étendre le domaine des vecteurs d'onde accessibles vers les petites valeurs de q ($6 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$).

Annexe D : Méthode utilisée pour la modélisation moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont été menées dans le cadre de la Fonctionnelle de la Densité Electronique (DFT) à partir du code VASP [190, 191] et des simulations aux conditions périodiques. Nous avons utilisé la fonctionnelle de la densité électronique PBE [192] pour décrire les interactions électron-électron, avec la correction de Grimme pour tenir compte des interactions de Van der Waals [193], et les pseudopotentiels Projected Augmented Waves (PAW) pour décrire les interactions électron-noyau [194]. La fonction a été calculée avec une base d'ondes planes dont le cut-off était de 400 eV et une précision de 10^{-3} eV/cellule. L'espace réciproque a été échantillonné dans une grille dont la discrétisation était de $0,05 \text{ \AA}^{-1}$.

Les modélisations ont été réalisées avec un thermostat de Nosé-Hoover qui permet l'équilibre des ions à une température donnée en un nombre raisonnable d'itérations [195]. L'intervalle de temps entre chaque itération est de 0,5 fs, qui correspond à environ la moitié de la fréquence de vibration d'un groupement OH. Les résultats ont été pris en compte une fois le système thermostaté (c'est-à-dire que l'énergie du système oscille autour d'une valeur moyenne) et les statistiques sont menées sur des trajectoires entre 0,75 et 1,0 ps.

Le modèle de la boehmite utilisé a été tiré de [196]. Les calculs ont été faits au point de charge nulle sur la face majoritaire de la boehmite (010) [21]. Le nombre de molécules à l'interface solide-liquide a été choisi pour être cohérent avec la densité expérimentale de la phase liquide. Pour avoir une statistique suffisante, un grand nombre de molécules de solvant a été utilisé et la taille de la cellule agrandie. Afin d'avoir un compromis correct entre la précision et le temps de calcul, la taille de la face (010) de la boehmite a été agrandie en fonction de l'encombrement des solvants (Tableau D- 1). Une épaisseur de 15 \AA de solvant a été considérée suivant la direction perpendiculaire à la face (010).

Tableau D- 1 : Taille des cellules utilisées dans le modèle

Solvant à l'interface	Densité expérimentale (g/l)	Taille de la cellule $\text{AlOOH}(010)$ $ a = 3.73 \text{ \AA}$, $ b = 2.89 \text{ \AA}$	Nombre de molécules de solvant
Sans solvant	N.A.	p(1x1)	0
Eau	18	p(3x4)	65
Ethanol	46.07	p(3x4)	20
Tert-butanol	74.12	p(4x5)	16

Les énergies interfaciales $\Gamma_{AlOOH(010)}^{solvant}$ ont été calculées à 298K [197] suivant l'équation suivante :

$$\Gamma_{AlOOH(010)}^{solvant} = \frac{G_{AlOOH(010)+solvant} - G_{AlOOH(010)} - G_{solvant}}{2A_{(010)}} \quad \text{Equation D- 1}$$

Où G est l'enthalpie libre (énergie de Gibbs), A l'aire de la surface (010).

Les énergies de Gibbs ont été approximées aux énergies internes des boîtes de simulation de chacun des sous-systèmes qui apparaissent dans l'équation D-1. Par conséquent, dans cette approche nous considérons que les contributions entropiques dans les énergies d'interface sont négligeables. Cette méthode de calcul avait été utilisée avec succès dans la prédiction de la morphologie des particules de boehmite AlOOH en solution dans [21, 198].

Annexe E : Caractérisations des propriétés mécaniques

- *Ecrasement grain à grain (EGG)*

Le test d'écrasement grain à grain (EGG) permet de déterminer la résistance à la rupture d'un support sous forme d'extrudé cylindrique. Une charge de compression est appliquée sur deux côtés diamétralement opposés entre deux plateaux, produisant des contraintes de compression et de traction transverses au centre de l'extrudé (analogue au test brésilien). Si la résistance à la traction est inférieure à la résistance en compression, alors l'extrudé se scinde en deux demi-cylindres lorsque la contrainte en traction maximale est atteinte au cœur de l'extrudé.

La forme des extrudés influe sur leur mode de rupture. Pour n'avoir que des ruptures en traction, les échantillons ont été minutieusement choisis de géométrie cylindrique, les plus droits et lisses possible, et de longueur comprise entre 3 et 6 mm. Les extrudés ainsi sélectionnés sont observés en tomographie X à 360° pour détecter d'éventuels défauts internes des matériaux. Les extrudés présentant le moins de défauts sont choisis. Le diamètre et la longueur sont mesurés pour chaque extrudé.

Les échantillons triés sont placés horizontalement sur un plateau. Le piston supérieur est descendu à une vitesse de 0,5 mm/min jusqu'à la rupture de l'extrudé. Seuls les extrudés cassés en deux demi-cylindres (rupture en traction) sont retenus. Lors de l'essai, la force de compression est enregistrée en fonction du déplacement du piston. La rupture est identifiée par une chute significative de la force de compression.

L'ensemble des précautions prises (tri en forme, longueur, aspect de la surface, mode de rupture...) a fait l'objet d'une étude préliminaire dans la thèse de Cassiano Gaspar [182] et assure la mesure des propriétés mécaniques intrinsèques des matériaux. La contrainte à la rupture en traction transverse (pour un échantillon parfaitement cylindrique) est alors donnée par :

$$\sigma_{\max} (MPa) = \frac{2 F_{\max}}{\pi D L} \quad \text{Equation E- 1}$$

Où F_{\max} est la force à la rupture (N), D le diamètre (mm), L la longueur de l'extrudé (mm). La valeur de l'EGG correspond au ratio F_{\max}/L (daN/mm).

Les essais ont été réalisés à IFPEN sur un appareil équipé d'un capteur de force MTS (0-500N). L'essai s'arrête lorsqu'une chute de force de 5N est détectée.

- *Micro-indentation*

L'indentation permet de déterminer certaines propriétés mécaniques d'un matériau à une échelle locale, ce qui permet de s'affranchir des défauts de l'extrudé. Le principe du test est d'enfoncer un indenteur plus dur que le matériau testé en enregistrant le déplacement et la force appliquée en fonction du temps. La forme de l'indenteur (sphérique, conique, Vickers, Berkovich) définit l'aire représentative de l'empreinte. Un indenteur sphérique a été utilisé dans cette étude (qui permet entre autres de distinguer la transition du comportement élastique à celui élastoplastique). L'analyse des courbes de charge/décharge en fonction du déplacement permet de déterminer les propriétés élastiques comme le module d'Young E de l'échantillon. La pente au début de la courbe de la décharge (considérée comme élastique) s'exprime par :

$$\frac{dP}{dh} = 2 E_{eff} R^{1/2} h_e^{1/2} \quad \text{Equation E- 2}$$

Avec E_{eff} le module d'Young effectif du système échantillon/indenteur, R le rayon de l'indenteur, h_e le déplacement élastique de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon. Le module d'Young de l'échantillon est calculé suivant :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \quad \text{Equation E- 3}$$

Où E et ν représentent le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon respectivement, E' et ν' ceux de l'indenteur.

La méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement) permet de mesurer en continu le module d'Young grâce à l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude superposé au signal nominal de charge. Un module d'Young moyen est donc calculé sur la partie stable de la courbe du module en fonction du déplacement.

Les échantillons sont maintenus grâce à un enrobage dans une résine très visqueuse (à base de méthacrylate de méthyle) qui ne s'imprègne pas dans les pores. Ils sont ensuite polis de manière automatisée jusqu'à une finition de $1 \mu\text{m}$ de taille de grain (avec des solutions diamantées).

Les essais d'indentation sphérique sont réalisés au laboratoire MATEIS (INSA Lyon) avec un microindenteur G200 d'Agilent Technologies (Chandler, Etats-Unis). Le logiciel utilisé pour traiter les données est le logiciel NanoSuite. Une sphère en saphir de $600 \mu\text{m}$ de diamètre, avec un module d'Young de 345 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3 (données du fabricant) a été utilisée. La vitesse de chargement augmente progressivement avec la force appliquée et est de l'ordre de 370 nm/s en fin de chargement pour une profondeur de pénétration maximale d'environ $3,5 \mu\text{m}$. La décharge est effectuée 0,5 s après que la charge maximale soit atteinte. La surface polie disponible des extrudés permet de réaliser des séries de 3 à 6 indents par échantillon pour la sphère utilisée.

Références bibliographiques

- 1 IFP TRAINING, *Cours : Bruts- Raffinage- Produits- Schémas de fabrication*, 2012.
- 2 GRIBOVAL A. *Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si). Préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine*. Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998.
- 3 GISHTI K., IANNIBELLO A., MARENGO S., MORELLILI G., and TITTARELLI P., On the role of phosphate anion in the MoO₃-Al₂O₃ based catalysts, *Applied Catalysis*, **12**, n°4, pp.381-393, 1984.
- 4 MARAFI A., HAUSER A., and STANISLAUS A., Deactivation patterns of Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-MoP/Al₂O₃ catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization, *Catalysis Today*, **125**, n°3-4, pp.192-202, 2007.
- 5 EYSSAUTIER J., FROT D., and BARRE L., Structure and Dynamic Properties of Colloidal Asphaltene Aggregates, *Langmuir*, **28**, n°33, pp.11997-12004, 2012.
- 6 PLUMAIL J.C. *Etude de l'influence de la texture poreuse des catalyseurs CoO-Mo₃/Al₂O₃ lors de l'hydrotraitement du pétrole brut de Boscan*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, 1983.
- 7 HUANG Y., WHITE A., WALPOLE A., and TRIMM D.L., Control of Porosity and Surface-Area in Alumina .1. Effect of Preparation Conditions, *Applied Catalysis*, **56**, n°2, pp.177-186, 1989.
- 8 TRIMM D.L., STANISLAUS A., The control of pore size in alumina catalyst supports: a review, *Applied Catalysis*, **21**, pp.215-238, 1986.
- 9 TAKAHASHI T., HIGASHI H., and KAI T., Development of a new hydrodemetallization catalyst for deep desulfurization of atmospheric residue and the effect of reaction temperature on catalyst deactivation, *Catalysis Today*, **104**, n°1, pp.76-85, 2005.
- 10 ISAZA M.N., PACHON Z., KAFAROV V., and RESASCO D.E., Deactivation of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts aged in a commercial reactor during the hydrotreating of deasphalted vacuum residuum, *Applied Catalysis A-General*, **199**, n°2, pp.263-273, 2000.
- 11 ABSI-HALABI M., STANISLAUS A., and TRIMM D.L., Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils, *Applied Catalysis*, **72**, n°2, pp.193-215, 1991.
- 12 AL-DALAMA K., STANISLAUS A., Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units, *Chemical Engineering Journal*, **120**, pp.33-42, 2006.
- 13 KRESSMANN S., MOREL F., HARLÉ V., and KASZTELAN S., Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading, *Catalysis Today*, **43**, pp.203-215, 1998.
- 14 EUZEN P., KROKIDIS, X., RAYBAUD P., TOULHOAT H., and LE LOARER, J-L., Handbook of porous solid, Schueth, Sing, Weitkamp (Eds.), Chapter 4.7.2. Other oxides. Alumina, 2001.
- 15 HILL R.J., Hydrogen-Atoms in Boehmite - A Single-Crystal X-Ray-Diffraction and Molecular-Orbital Study, *Clays and Clay Minerals*, **29**, n°6, pp.435-445, 1981.
- 16 POISSON, R., BRUNELLE, J. P., and NORTIER, P., Catalyst supports and supported catalysts; theoretical and applied concepts, Stiles, A.B (Eds.), Butterworth, Boston, Chapitre 2, pp.11-55, 1987.

- 17 LOCK N., HALD P., CHRISTENSEN M., BIRKEDAL H., and IVERSEN B.B., Continuous flow supercritical water synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles, *Journal of Applied Crystallography*, **43**, pp.858-866, 2010.
- 18 EDWING F.J., The crystal structure of lepidocrocite, *Journal of Chemical Physics*, **3**, pp.420-424, 1935.
- 19 DIGNE M., SAUTET P., RAYBAUD P., EUZEN P., and TOULHOAT H., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces, *Journal of Catalysis*, **226**, n°1, pp.54-68, 2004.
- 20 DIGNE M. *Des hydroxydes d'aluminium aux propriétés chimiques de l'alumine gamma en catalyse: une étude théorique ab initio*. Thèse, Ecole Normale Supérieure de Lyon/ IFPEN, 2003.
- 21 RAYBAUD P., DIGNE M., IFTIMIE R., WELLENS W., EUZEN P., and TOULHOAT H., Morphology and Surface Properties of Boehmite (γ -AlOOH) : A Density Functional Theory Study, *Journal of Catalysis*, **201**, n°2, pp.236-246, 2001.
- 22 JOLIVET J.P., FROIDEFOND C., POTTIER A., CHANEAC C., CASSAIGNON S., TRONC E., and EUZEN P., Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, n°21, pp.3281-3288, 2004.
- 23 KUMMERT R., STUMM W., The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃, *Journal of Colloid and Interface Science*, **75**, n°2, pp.373-385, 1980.
- 24 CALVET E., BOIVINET P., NOËL M., THIBON H., MAILLARD A., and TERTIAN R., Contribution à l'étude des gels d'alumine, *Bulletin Société Chimique De France*, **20**, pp.98-108, 1953.
- 25 LIPPENS B.C. *Structure and texture of aluminas*. Thesis, Technesiki Hageschool Delft, The Netherlands, 1961.
- 26 PAPÉE D.R., TERTIAN R., and BIAIS R., Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallisées d'alumine, *Bulletin Société Chimique De France*, **5**, pp.1301-1310, 1958.
- 27 WEFER K., BELL G.M., Oxides and hydroxides of aluminium, *Technical Paper, Alcoa Research Laboratories*, **19**, p.51, 1972.
- 28 BAKER B.R., PEARSON R.M., Water content of pseudoboehmite : a new model for its structure, *Journal of Catalysis*, **33**, pp.265-278, 1974.
- 29 TETTENHORST R., HOFMANN D., Crystal chemistry of boehmite, *Clays and Clay Minerals*, **28**, n°5, pp.373-380, 1980.
- 30 BELLOTTO M., REBOURS B., and EUZEN P., Mechanism of pseudo-boehmite dehydration: Influence of reagent structure and reaction kinetics on the transformation sequence, *Materials Science Forum*, **278-281**, pp.572-577, 1998.
- 31 YOLDAS, B. E., Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same, US Patent : 3 941 719, Appl. No. 395 953, 1976.
- 32 POURCEL F., JOMAA W., PUIGGALI J.R., and ROULEAU L., Criterion for crack initiation during drying: Alumina porous ceramic strength improvement, *Powder Technology*, **172**, n°2, pp.120-127, 2007.
- 33 KANEKO K., Determination of Pore-Size and Pore-Size Distribution .1. Adsorbents and Catalysts, *Journal of Membrane Science*, **96**, n°1-2, pp.59-89, 1994.

- 34 JOHNSON M.F.L., MOOI J., the origin and types of pores in some alumina catalysts, *Journal of Catalysis*, **10**, pp.342-354, 1968.
- 35 COUROYER C., GHADIRI M., LAVAL P., BRUNARD N., and KOLENDA F., Methodology for investigating the mechanical strength of reforming catalyst beads, *Oil & Gas Science and Technology- Revue Ifp Energies Nouvelles*, **55**, n°1, pp.67-85, 2000.
- 36 BEAVER E.R., Mechanical Testing of Catalysts, *Chemical Engineering Progress*, **71**, n°1, pp.44-45, 1975.
- 37 WU D.F., ZHOU J.C., and LI Y.D., Mechanical strength of solid catalysts : Recent developments and future prospects, *Aiche Journal*, **53**, n°10, pp.2618-2629, 2007.
- 38 GRIFFITH A.A., The phenomena of rupture and flow in solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **A**, n°221, pp.163-198, 1921.
- 39 KNUDSEN F.P., Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size, *Journal American Ceramic Society*, **42**, pp.376-387, 1959.
- 40 RUMPF H, The strength of granules and agglomerates, *Agglomeration*, pp.378-418, 1962.
- 41 RUMPF H, The strength of Granules and Agglomerates in W.A., *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc.*, p.379, 1962.
- 42 RICE R.W., Microstructural dependence of fracture energy and toughness of ceramics and ceramic composites versus that of their tensile strengths at 22 degrees C, *Journal of Materials Science*, **31**, n°17, pp.4503-4519, 1996.
- 43 RICE R.W., Ceramic tensile strength grain size relations: Grain sizes, slopes, and branch intersections, *Journal of Materials Science*, **32**, n°7, pp.1673-1692, 1997.
- 44 KWON S.T., MESSING G.L., The effect of particle solubility on the strength of nanocrystalline agglomerates : Boehmite, *Nanostructured Materials*, **8**, n°4, pp.399-418, 1997.
- 45 JOHNSON K.L., KENDALL K., and ROBERTS A.D., Surface energy and the contact of elastic solids , *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **324**, pp.311-313, 1971.
- 46 PHANI K.K., NIYOGI S.K., Young's modulus of porous brittle solids, *Journal of Materials Science*, **22**, n°1, pp.257-263, 1987.
- 47 WAGH A.S., SINGH J.P., and POEPPPEL R.B., Dependence of Ceramic Fracture Properties on Porosity, *Journal of Materials Science*, **28**, n°13, pp.3589-3593, 1993.
- 48 MEILLE S., LOMBARDI M., CHEVALIER J., and MONTANARO L., Mechanical properties of porous ceramics in compression : On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, n°15, pp.3959-3967, 2012.
- 49 MEILLE S., GARBOCZI E.J., Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **9**, n°5, pp.371-390, 2001.
- 50 MILED K., SAB K., and LE ROY R., Particle size effect on EPS lightweight concrete compressive strength : Experimental investigation and modelling, *Mechanics of Materials*, **39**, n°3, pp.222-240, 2007.
- 51 ZAOUI A., Continuum micromechanics : Survey, *Journal of Engineering Mechanics-Asce*, **128**, n°8, pp.808-816, 2002.

- 52 SANAHUJA J. *Impact de la morphologie structurale sur les performances mécaniques des matériaux de construction : application au plâtre et à la pâte de ciment*. Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- 53 PANIAS D., KRESTOU A., Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions, *Powder Technology*, **175**, n°3, pp.163-173, 2007.
- 54 FROIDEFOND C. *Contrôle morphologique et dimensionnel de particules d'oxyhydroxyde d'aluminium*. Thèse, Université Paris 6, 2001.
- 55 HUANG B.Y., BARTHOLOMEW C.H., SMITH S.J., and WOODFIELD B.F., Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ -alumina with controlled pore structures, *Microporous and Mesoporous Materials*, **165**, n°0, pp.70-78, 2013.
- 56 HUANG B.Y., BARTHOLOMEW C.H., and WOODFIELD B.F., Facile synthesis of mesoporous γ -alumina with tunable pore size : The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, **183**, pp.37-47, 2014.
- 57 MATHIEU Y., LEBEAU B., and VALTCHEV V., Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions, *Langmuir*, **23**, n°18, pp.9435-9442, 2007.
- 58 KAYA C., HE J.Y., GU X., and BUTLER E.G., Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, **54**, pp.37-49, 2002.
- 59 DACQUIN J.P., DHAINAUT J., DUPREZ D., ROYER S., LEE A.F., and WILSON K., An Efficient Route to Highly Organized, Tunable Macroporous-Mesoporous Alumina, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, n°36, pp.12896-12897, 2009.
- 60 ZHU H.Y., RICHES J.D., and BARRY J.C., γ -alumina nanofibers prepared from aluminum hydrate with poly(ethylene oxide) surfactant, *Chemistry of Materials*, **14**, n°5, pp.2086-2093, 2002.
- 61 ZHU H.Y., GAO X.P., SONG D.Y., BAI Y.Q., RINGER S.P., GAO Z., XI Y.X., MARTENS W., RICHES J.D., and FROST R.L., Growth of boehmite nanofibers by assembling nanoparticles with surfactant micelles, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, n°14, pp.4245-4247, 2004.
- 62 GONZALEZ-PENA V., DIAZ I., MARQUEZ-ALVAREZ C., SASTRE E., and PEREZ-PARIENTE J., Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines, *Microporous and Mesoporous Materials*, **44**, pp.203-210, 2001.
- 63 HICKS R.W., PINNAVAIA T.J., Nanoparticle Assembly of Mesoporous AlOOH (Boehmite), *Chemistry of Materials*, **15**, pp.78-82, 2003.
- 64 BLETA R., ALPHONSE P., PIN L., GRESSION M., and MENU M.J., An efficient route to aqueous phase synthesis of nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with high porosity : From stable boehmite colloids to large pore mesoporous alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, **367**, pp.120-128, 2012.
- 65 GRANT S.M., JARONIEC M., Effect of cosolvent organic molecules on the adsorption and structural properties of soft-templated ordered mesoporous alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, **367**, pp.129-134, 2012.
- 66 CHICHE D., CHIZALLET C., DURUPHTY O., CHANNEAC C., REVEL R., RAYBAUD P., and JOLIVET J.P., Growth of boehmite particles in the presence of xylitol : morphology oriented by the nest effect of hydrogen bonding, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, n°47, pp.11310-11323, 2009.

- 67 LIU Q., WANG A.Q., WANG X.D., and ZHANG T., Mesoporous γ -alumina synthesized by hydro-carboxylic acid as structure-directing agent, *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**, n°1-3, pp.10-21, 2006.
- 68 LIU Z., DENG L.P., SONG Y., and LIU X.H., Synthesis of Mesoporous γ -alumina Assisted by Room Temperature Ionic Liquid, *Journal of Inorganic Materials*, **26**, n°2, pp.134-138, 2011.
- 69 CORMACK B., FREEMAN J.J., and SING K.S.W., Porosity of alumina gels prepared from solutions of aluminium nitrate in various alcohol, *Journal of Chemistry Technology Biotechnology*, **30**, pp.367-373, 1980.
- 70 PHILIPSE A.P., The random contact equation and its implications for (colloidal) rods in packings, suspensions, and anisotropic powders, *Langmuir*, **12**, n°5, pp.1127-1133, 1996.
- 71 KAROUIA F., BOUALLEG M., DIGNE M., and ALPHONSE P., Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ -AlOOH) regarding its peptization ability, *Powder Technology*, **237**, pp.602-609, 2013.
- 72 LEACH, B. E., Method for converting high-density low-porosity alumina into low-density high porosity alumina, US Patent : 3 846 540, Appl. No. 263 050, 1974.
- 73 ZIEGENHAIN, W. C., High-porosity, high-surface area, low-bulk density alumina, US Patent : 3 987 155, Appl. No. 558 865, 1976.
- 74 ZIEGENHAIN, W. C., Method for producing high-porosity high-surface area, low-bulk density alumina, 3 907 512, Appl. No. 439 679, 1975.
- 75 WHITE A., WALPOLE A., HUANG Y., and TRIMM D.L., Control of Porosity and Surface Area in Alumina II. Alcohol and Glycol Additives, *Applied Catalysis*, **56**, pp.187-196, 1989.
- 76 NAIR J., NAIR P., VAN OMMEN J.G., ROSS J.R.H., BURGGRAAF A.J., and MIZUKAMI F., Influence of peptization and ethanol washing on the pore-structure evolution of sol-gel-derived alumina catalyst supports, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, n°10, pp.2709-2712, 1998.
- 77 NAIR J., NAIR P., MIZUKAMI F., VAN OMMEN J.G., DOESBURG G.B.M., ROSS J.R.H., and BURGGRAAF A.J., Pore structure evolution of lanthana-alumina systems prepared through coprecipitation, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, n°8, pp.1942-1946, 2000.
- 78 CAI W.Q., LI H.Q., and ZHANG Y., Azeotropic distillation-assisted preparation of macro-mesostructured γ -Al₂O₃ nanofibres of crumpled sheet-like morphology, *Materials Chemistry and Physics*, **96**, n°1, pp.136-139, 2006.
- 79 CAI W.Q., LI H.Q., and ZHANG Y., Influences of processing techniques of the H₂O₂-precipitated pseudoboehmite on the structural and textural properties of γ -Al₂O₃, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **295**, n°1-3, pp.185-192, 2007.
- 80 BERUTO D.T., BOTTER R., and CONVERTI A., Aluminum hydroxide microstructural units in gelled media aged, or nonaged, with alcohol and water, *Journal of Colloid and Interface Science*, **322**, n°1, pp.158-167, 2008.
- 81 RASHIDI F., KHARAT A.N., RASHIDI A.M., LIMA E., LARA V., and VALENTE J.S., Fractal Geometry Approach to Describe Mesostructured Boehmite and γ -Alumina Nanorods, *European Journal of Inorganic Chemistry*, n°10, pp.1544-1551, 2010.

- 82 KHALEEL A., AL-MANSOURI S., Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis : The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **369**, n°1-3, pp.272-280, 2010.
- 83 REVEL R., BLANCHON L., *Influence de l'éthanol dans les étapes unitaires du procédé de synthèse d'alumine par coprécipitation*, IFPEN, N° R0640S-RR/HR07-0347, 2007.
- 84 BOUALLEG M., *Introduction d'alcool aux différentes étapes unitaires de la préparation de supports : impact sur la texture*, IFPEN, N° R0640S-MB/SM-11-522, 2011.
- 85 HUANG B.Y., BARTHOLOMEW C.H., and WOODFIELD B.F., Facile structure-controlled synthesis of mesoporous γ -alumina : Effects of alcohols in precursor formation and calcination, *Microporous and Mesoporous Materials*, **177**, pp.37-46, 2013.
- 86 KALISZEWSKI M.S., HEUER A.H., Alcohol interaction with zirconia powder, *Journal American Ceramic Society*, **73**, n°6, pp.1504-509, 1990.
- 87 MERCERA P.D.L., VANOMMEN J.G., DOESBURG E.B.M., BURGGRAAF A.J., and ROSS J.R.H., Influence of Ethanol Washing of the Hydrous Precursor on the Textural and Structural-Properties of Zirconia, *Journal of Materials Science*, **27**, n°18, pp.4890-4898, 1992.
- 88 READEY M.J., LEE R.-R., HALLORAN J.W., and HEUER A.H., Processing and sintering of ultrafine MgO-ZrO₂ and (MgO,Y₂O₃)-ZrO₂ powders, *Journal American Ceramic Society*, **73**, n°6, pp.499-503, 1990.
- 89 JONES S.L., CORMAN C.L., Dehydration of hydrous zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, **71**, n°4, pp.190-191, 1988.
- 90 YUAN L., XIANG D., and YU J.K., Effect of solvents on the properties of co-precipitated MgO-ZrO₂ nano powders, *Journal of Ceramic Processing Research*, **14**, n°4, pp.517-520, 2013.
- 91 LLEWELLYN P., MONTANARO L., and ROUQUEROL F., Investigation of the dehydration of Y-TZP gels by Controlled transformation Rate Thermal Analysis, *Solid State Ionics*, **95**, n°1-2, pp.23-28, 1997.
- 92 NAIR J., NAIR P., VAN OMMEN J.G., ROSS J.R.H., and BURGGRAAF A.J., Effect of post-precipitation treatment on the pore-structure stability of sol-gel-derived lanthanum zirconate, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, n°6, pp.1487-1492, 1998.
- 93 ISRAELACHVILI J., *Intermolecular and surface forces*, University of California Santa Barbara, Academic Press, Elsevier, 1991.
- 94 JOLIVET J.P., HENRY M. et LIVAGE J., *De la solution à l'oxyde*, Savoirs Actuels (InterEditions / CNRS Editions), 1994.
- 95 YOON R.H., SALMAN T., and DONNAY G., Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **70**, n°3, pp.483-493, 1979.
- 96 GAIGEOT M.P., SPRIK M., and SULPIZI M., Oxide/water interfaces : how the surface chemistry modifies interfacial water properties, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **24**, n°12, pp.1-11, 2012.
- 97 MOTTA A., GAIGEOT M.P., and COSTA D., Ab Initio Molecular Dynamics Study of the AlOOH Boehmite/Water Interface : Role of Steps in Interfacial Grotthus Proton Transfers, *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, n°23, pp.12514-12524, 2012.
- 98 KOSMULSKI M., The effect of the nature of the organic cosolvent on surface charge density of silica in mixed solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, n°1, pp.128-135, 1996.

- 99 KOSMULSKI M., Oxide Electrolyte Interface - Electric Double-Layer in Mixed-Solvent Systems, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **95**, n°2-3, pp.81-100, 1995.
- 100 JANUSZ W., SWORSKA A., and SZCZYPA J., The structure of the electrical double layer at the titanium dioxide ethanol solutions interface, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **152**, n°3, pp.223-233, 1999.
- 101 LEBRETTE S. *Influence de l'éthanol sur la dispersion de rutile en milieu aqueux. Elaboration de couches céramiques par électrophorèse*. Thèse, Université de Limoges, 2002.
- 102 GENOVESE D.B., Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites, *Advances in Colloid and Interface Science*, **171**, pp.1-16, 2012.
- 103 QUEMADA D., BERLI C., Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling, *Advances in Colloid and Interface Science*, **98**, n°1, pp.51-85, 2002.
- 104 HASAN M.D.A., SHAW J.M., Rheology of Reconstituted Crude Oils: Artifacts and Asphaltenes, *Energy & Fuels*, **24**, pp.6417-6427, 2010.
- 105 CHOPLIN L., MARCHAL P., BARAVIAN C., and LANGEVIN D., Rhéologie et produits formulés complexes, *Technique De L'Ingénieur*, **J2**, n°145, pp.1-23, 2010.
- 106 BOEK E.S., COVENEY P.V., LEKKERKERKER H.N.W., and VANDERSCHOOT P., Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics, *Physical Review e*, **55**, n°3, pp.3124-3133, 1997.
- 107 MANGE F., FAUCHADOUR D., BARRE L., NORMAND L., and ROULEAU L., A microstructural investigation of nanostructured boehmite films prepared by the sol-gel route, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **155**, n°2-3, pp.199-210, 1999.
- 108 ISLAM A., CHAN E.S., HIN TAUFIQ-YAP Y., HWA TEO S., and ASHRAFUL HOQUE M., Studies on the rheological properties of aluminium oxihydroxide (boehmite) colloidal suspension, *Ceramics International*, **40**, n°2, pp.3779-3783, 2014.
- 109 ISLAM M.A., MING C.C., RAVINDRA P., and CHAN E.S., Rheology and gelling behavior of boehmite sols, *Journal of Applied Science*, **11**, n°13, pp.2327-2333, 2011.
- 110 BARAVIAN C. *Rhéologie-structure des dispersions concentrées*. HDR, Université Pointcaré (Nancy), 2008.
- 111 DROUIN J.M., CHOPIN T., NORTIER P., and VANDAMME H., Rheology and Structure of Peptized Boehmite Pastes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **125**, n°1, pp.314-326, 1988.
- 112 PAINEAU E., ANTONOVA K., BARAVIAN C., BIHANNIC I., DAVIDSON P., DOZOV I., IMPEROR-CLERC M., LEVITZ P., MADSEN A., MENEAU F., and MICHOT L.J., Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay, *Journal of Physical Chemistry B*, **113**, n°48, pp.15858-15869, 2009.
- 113 BARAVIAN C., MICHOT L.J., PAINEAU E., BIHANNIC I., DAVIDSON P., IMPEROR-CLERC M., BELAMIE E., and LEVITZ P., An effective geometrical approach to the structure of colloidal suspensions of very anisometric particles, *Europhysics Letters*, **90**, n°3, pp.1-5, 2010.
- 114 PAINEAU E., MICHOT L.J., BIHANNIC I., and BARAVIAN C., Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 2. Rheological Characterization, *Langmuir*, **27**, n°12, pp.7806-7819, 2011.

- 115 MOURCHID A., LECOLIER E., VAN DAMME H., and LEVITZ P., On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of Laponite clay suspensions: Revisited phase diagram, *Langmuir*, **14**, n°17, pp.4718-4723, 1998.
- 116 RAGHAVAN S.R., WALLS H.J., and KHAN S.A., Rheology of silica dispersions in organic liquids : New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding, *Langmuir*, **16**, n°21, pp.7920-7930, 2000.
- 117 SMITH W.E., ZUKOSKI C.F., Role of solvation forces in the gelation of fumed silica-alcohol suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **304**, n°2, pp.348-358, 2006.
- 118 WANG Y., WU X.J., YANG W., ZHAI Y.M., XIE B.H., and YANG M.B., Aggregate of nanoparticles : rheological and mechanical properties, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 2011.
- 119 LEE G., MURRAY S., and RUPPRECHT H., The Dispersion of Hydrophilic and Hydrophobic Flame-Hydrolyzed Silicas in Short-Chained Alkanols, *Colloid and Polymer Science*, **265**, n°6, pp.535-541, 1987.
- 120 EVONIK, Basic characteristics of AEROSIL fumed silica, *Technical Bulletin Fine Particles*, **11**, 2006.
- 121 BOTET R., JULLIEN R., Fractal Aggregates of Particles, *Phase Transitions*, **24-6**, n°2, pp.691-736, 1990.
- 122 DIETLER G., AUBERT C., CANNELL D.S., and WILTZIUS P., Gelation of Colloidal Silica, *Physical Review Letters*, **57**, n°24, pp.3117-3120, 1986.
- 123 KOCON L., PHALIPPOU J., Caractérisation des propriétés des aérogels, *Technique De L'Ingénieur*, **J2**, n°231, pp.1-17, 2012.
- 124 SORENSEN C.M., Light scattering by fractal aggregates: A review, *Aerosol Science and Technology*, **35**, n°2, pp.648-687, 2001.
- 125 SORENSEN C.M., The Mobility of Fractal Aggregates: A Review, *Aerosol Science and Technology*, **45**, n°7, pp.765-779, 2011.
- 126 WEITZ D.A., LIN M.Y., LINDSAY H.M., and HUANG J.S., Limits of the Fractal Dimension for Irreversible Kinetic Aggregation of Gold Colloids - Reply, *Physical Review Letters*, **58**, n°10, p.1052, 1987.
- 127 MADELINE J.B., MEIRELES M., PERSELLO J., MARTIN C., BOTET R., SCHWEINS R., and CABANE B., From colloidal dispersions to colloidal pastes through solid-liquid separation processes, *Pure and Applied Chemistry*, **77**, n°8, pp.1369-1394, 2005.
- 128 PIGNON F., MAGNIN A., and PIAU J.M., Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques, *Journal of Rheology*, **42**, n°6, pp.1349-1373, 1998.
- 129 URIEV N.B., LADYZHINSKY I.Y., Fractal models in rheology of colloidal gels, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **108**, n°1, pp.1-11, 1996.
- 130 FAUCHADOUR D. *Etude de la peptisation de la boehmite*. Thèse, Université d'Orléans, 2000.
- 131 DIBLITZ, FELDBAUM, and LUDEMANN, Manufacturing of raw materials for the catalyst industry, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **113**, pp.599-611, 1998.
- 132 REBOURS B., BECCAT P. et EUZEN P., *Caractérisation des boehmites par diffraction des rayons X*, IFPEN, N° 43803, 1997.

- 133 HAYNES W.M., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press/Taylor and Francis (Eds.), 93, 2012.
- 134 CACERES SALAZAR G.E. *Modélisation du séchage d'un milieu poreux saturé déformable: prise en compte de la pression du liquide*. Thèse, Ecole Nationale d'Arts et Métiers de Bordeaux, 2006.
- 135 PREGO M., RILO E., CARBALLO E., FRANJO C., JIMÉNEZ E., and CABEZA O., Electrical conductivity data of alkanols from 273 to 333 K, *Journal of Molecular Liquids*, **102**, n°1–3, pp.83-91, 2003.
- 136 BASMADJIAN D., FULFORD G.N., PARSONS B.I., and MONTGOMERY D.S., The control of the pore volume and pore size distribution in alumina and silica gels by the addition of water soluble organic polymers, *Journal of Catalysis*, **1**, n°6, pp.547-563, 1962.
- 137 BÉGIN, D. and GÉRIN, M., Les grandes familles des solvants organiques-Utilisations et aspects physico-chimiques, Masson (Eds.), pp.13-38, 2002.
- 138 PREGO M., CABEZA O., CARBALLO E., FRANJO C.F., and JIMENEZ E., Measurement and interpretation of the electrical conductivity of 1-alcohols from 273 K to 333 K, *Journal of Molecular Liquids*, **89**, n°1-3, pp.233-238, 2000.
- 139 PREGO M., RILO E., CARBALLO E., FRANJO C., JIMÉNEZ E., and CABEZA O., Electrical conductivity data of alkanols from 273 to 333 K, *Journal of Molecular Liquids*, **102**, n°1–3, pp.83-91, 2003.
- 140 PETROWSKI, M., Ion transport in liquid electrolytes, ProQuest UMI dissertation publishing (Eds.), pp.45-86, 2012.
- 141 COUARRAZE, G. and GROSSIORD, J-L., Initiation à la rhéologie, Tec & Doc (Eds.), 2000.
- 142 BUSCALL R., An Effective Hard-Sphere Model of the Non-Newtonian Viscosity of Stable Colloidal Dispersions - Comparison with Further Data for Sterically Stabilized Latices and with Data for Microgel Particles, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **83**, n°1, pp.33-42, 1994.
- 143 ESPINAT D., Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux, *Revue De L'Institut Français Du Pétrole*, **45**, n°6, pp.1-131, 1990.
- 144 NALLET, F., Introduction à la diffusion aux petits angles, EDP Sciences (Eds.), 2010.
- 145 LINDNER, P. and ZEMB T., Neutrons, X-rays and light: scattering methods applied to soft condensed matter, Elsevier (Eds.), 2002.
- 146 LINDNER P., ZEMB T. et CABANE B., Neutron, x-ray and light scattering : introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric systems : proceedings of the European Workshop on Neutron, X-Ray and Light Scattering as an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems, Bombannes, France, 27 May-2 June, 1990, 1991.
- 147 LAMBARD J., LESIEUR P., and ZEMB T., A triple axis double crystal multiple reflection camera for ultra small angle X-ray scattering, *Journal De Physique I France*, **2**, pp.1191-1213, 1992.
- 148 ALINA G., BUTLER P., CHO J., DOUCET M. et KIENZLE P., *SANS Analysis Software*, 2014.
- 149 EVERETT, D. H., Basic principles of colloid science, Royal society of chemistry (Eds.), 1988.
- 150 SVERJENSKY D.A., Physical Surface-Complexation Models for Sorption at the Mineral-Water Interface, *Nature*, **364**, n°6440, pp.776-780, 1993.

- 151 KOZAN M. *Characterization of colloidal nanoparticles aggregates using light scattering techniques*. Thesis, University of Kentucky, 2007.
- 152 MITOV, M., *Les cristaux liquides*, Presses Universitaires de France (Eds.), Presses Universitaires de France, 2000.
- 153 MICHOT L.J., BIHANNIC I., PORSCH K., MADDI S., BARAVIAN C., MOUGEL J., and LEVITZ P., Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy, *Langmuir*, **20**, n°25, pp.10829-10837, 2004.
- 154 BIHANNIC I., BARAVIAN C., DUVAL J.F.L., PAINEAU E., MENEAU F., LEVITZ P., DE SILVA J.P., DAVIDSON P., and MICHOT L.J., Orientational Order of Colloidal Disk-Shaped Particles under Shear-Flow Conditions : a Rheological-Small-Angle X-ray Scattering Study, *Journal of Physical Chemistry B*, **114**, n°49, pp.16347-16355, 2010.
- 155 PHILIPPE A.M., BARAVIAN C., IMPEROR-CLERC M., DE SILVA J., PAINEAU E., BIHANNIC I., DAVIDSON P., MENEAU F., LEVITZ P., and MICHOT L.J., Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disc-like clay suspensions, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **23**, n°19, pp.1-11, 2011.
- 156 PHILIPPE A.M. *Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques : cas des argiles naturelles*. Thèse, Université de Lorraine, 2013.
- 157 KOOPMANS R., Défaut d'extrusion, *Technique De L'Ingénieur*, **AM 3**, n°657, pp.1-16, 2002.
- 158 SPALLA O., LYONNARD S., and TESTARD F., Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium, *Journal of Applied Crystallography*, **36**, pp.338-347, 2003.
- 159 WANG P.M., ANDERKO A., Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **186**, n°1-2, pp.103-122, 2001.
- 160 FLAUDER P. *Etude de l'interaction oxyde-solution par relaxométrie RMN- application à la synthèse de nanoparticules catalytiques*. Thèse, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2007.
- 161 GEX V. *Suivi in situ de la génèse des matériaux par relaxométrie RMN- Application aux catalyseurs*. Thèse, Université Paris 6, 2012.
- 162 GODEFROY S. *Etudes RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide : des matériaux poreux calibrés aux roches pétrolières*. Thèse, Ecole Polytechnique, 2001.
- 163 ZIMMERMAN J.R., BRITTIN W.E., Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel, *The Journal of Physical Chemistry*, **61**, n°10, pp.1328-1333, 1957.
- 164 D'ORAZIO F., BAHTTACHARJA S., and HALPERIN W.P., Molecular diffusion and nuclear magnetic resonance relaxation of water in unsaturated silica glass, *Physical Review B*, **42**, pp.9810-9818, 1990.
- 165 TOPSOE H., CLAUSEN B.S., Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **26**, n°3-4, pp.395-420, 1984.
- 166 RAYBAUD P., Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling, *Applied Catalysis A: General*, **322**, n°0, pp.76-91, 2007.
- 167 BATAILLE F., LEMBERTON J.L., MICHAUD P., PÉROT G., VRINAT M., LEMAIRE M., SCHULZ E., BREYSSE M., and KASZTELAN S., Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis*, **191**, n°2, pp.409-422, 2000.

- 168 MICHAUD P., LEMBERTON J.L., and PEROT G., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst, *Applied Catalysis A-General*, **169**, n°2, pp.343-353, 1998.
- 169 JANSSENS, J. P., DE DEUGD, R. M., VAN LANGEVELD, A. D., SIE, S. T., and MOULIJN, J. A., On the metal deposition process during the hydrodemetallation of vanadyl-tetraphenylporphyrin, ELSEVIER SCIENCE BV, AMSTERDAM, pp.283-294, 1997.
- 170 MAGENDIE G. *Catalyseur idéal en hydroconversion du résidu : quelle balance entre force hydro/déshydrogénante et acidité pour la conversion d'un résidu sous vide pétrolier?* Thèse, Ecole Nationale Supérieure de Lyon / IFPEN, 2013.
- 171 FROCHT M.M., *Photoelasticity*, **2**, 1948.
- 172 ARATO P., Dependence of ceramics fracture properties on porosity - Comment, *Journal of Materials Science Letters*, **15**, n°1, pp.32-33, 1996.
- 173 CAILLETAUD G., *Cours Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris: Introduction à la mécanique des matériaux hétérogènes*, 2014.
- 174 ESHELBY J.D., The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **241**, n°1226, pp.376-396, 1957.
- 175 BARTHÉLÉMY J.F. *Approche micromécanique de la rupture et de la fissuration dans les géomatériaux*. Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- 176 GALLAS M.R., PIERMARINI G.J., Bulk Modulus and Youngs Modulus of Nanocrystalline Gamma-Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **77**, n°11, pp.2917-2920, 1994.
- 177 SMAOUI BARBOURA S. *Modélisation micromécanique du comportement de milieux poreux non linéaires : Applications aux argiles compactées*. Thèse, Université Paris 6, 2007.
- 178 THAI M.Q. *Modélisation micromécanique et simulation numérique du fluage des bétons avec prise en compte de l'endommagement et des effets thermo-hydriques*. Thèse, Université Paris-Est, 2012.
- 179 STAUB D. *Etude du comportement mécanique à rupture des aluminés de forte porosité : application aux supports de catalyseurs d'hydrotraitement des résidus*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon / IFPEN, 2014.
- 180 JAYASEELAN D.D., KONDO N., BRITO M.E., and OHJI T., High-strength porous alumina ceramics by the pulse electric current sintering technique, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, n°1, pp.267-269, 2002.
- 181 OH S.T., TAJIMA K., ANDO M., and OHJI T., Strengthening of porous alumina by pulse electric current sintering and nanocomposite processing, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, n°5, pp.1314-1316, 2000.
- 182 CASSIANO-GASPAR S. *Mise en forme par extrusion de supports de catalyseurs à base d'alumine et à microstructure multi-échelles : effet de la composition granulaire et du liant sur les propriétés des matériaux*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon / IFPEN, 2013.
- 183 CASSIANO-GASPAR S., BAZER-BACHI D., CHEVALIER J., LECOLIER E., JORAND Y., and ROULEAU L., Novel extrudates based on the multiscale packing of alumina particles and boehmite or aluminophosphate binders, *Powder Technology*, **255**, pp.74-79, 2014.

- 184 LIU H.L., ZHANG L., and SEATON N.A., Determination of the Connectivity of Porous Solids from Nitrogen Sorption Measurements .2. Generalization, *Chemical Engineering Science*, **47**, n°17-18, pp.4393-4404, 1992.
- 185 LOPEZRAMON M.V., JAGIELLO J., BANDOSZ T.J., and SEATON N.A., Determination of the pore size distribution and network connectivity in microporous solids by adsorption measurements and Monte Carlo simulation, *Langmuir*, **13**, n°16, pp.4435-4445, 1997.
- 186 MURRAY K.L., SEATON N.A., and DAY M.A., Analysis of the spatial variation of the pore network coordination number of porous solids using nitrogen sorption measurements, *Langmuir*, **14**, n°17, pp.4953-4954, 1998.
- 187 MURRAY K.L., SEATON N.A., and DAY M.A., Use of mercury intrusion data, combined with nitrogen adsorption measurements, as a probe of pore network connectivity, *Langmuir*, **15**, n°23, pp.8155-8160, 1999.
- 188 KOERIN R. *Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine- γ mise en forme ; application au reformage catalytique*. Thèse, Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- 189 BARRE L., *Instruction Réaliser une mesure SAXS*, R071-QI088 rev2, 2010.
- 190 KRESSE G., JOUBERT D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, **59**, n°3, pp.1758-1775, 1999.
- 191 KRESSE G., FURTHMULLER J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, **54**, n°16, pp.11169-11186, 1996.
- 192 PERDEW J.P., BURKE K., and ERNZERHOF M., Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996), *Physical Review Letters*, **78**, n°7, p.1396, 1997.
- 193 GRIMME S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry*, **27**, n°15, pp.1787-1799, 2006.
- 194 KRESSE G., FURTHMULLER J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, **6**, n°1, pp.15-50, 1996.
- 195 BASCONI J.E., SHIRTS M.R., Effects of Temperature Control Algorithms on Transport Properties and Kinetics in Molecular Dynamics Simulations, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9**, n°7, pp.2887-2899, 2013.
- 196 CHRISTOPH G.G., CORBATO C.E., HOFMANN D.A., and TETTENHORST R.T., Crystal-Structure of Boehmite, *Clays and Clay Minerals*, **27**, n°2, pp.81-86, 1979.
- 197 RAYBAUD P., DIGNE M., IFTIMIE R., WELLENS W., EUZEN P., and TOULHOAT H., Morphology and surface properties of boehmite (gamma-AlOOH): A density functional theory study, *Journal of Catalysis*, **201**, n°2, pp.236-246, 2001.
- 198 JOLIVET J.P., FROIDEFOND C., POTTIER A., CHANEAC C., CASSAIGNON S., TRONC E., and EUZEN P., Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, n°21, pp.3281-3288, 2004.